

Année 1966

N° d'ordre : 221

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTEUR DE SPÉCIALITÉ (3^e CYCLE)

DE PHYSIQUE (CRISTALLOGRAPHIE)

PAR

Dominique DURAND

Licencié ès Sciences

Préparation et étude de quelques ferrites en couches minces

Soutenue le 24 Octobre 1966, devant la Commission d'Examen.

MM. A. BOUTILLIER. . .	Président
S. GOLDSZTAUB . . .	} Examinateurs
P. MICHEL	
E. PERNOUX	

LYON

Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

1966

Année 1966

N° d'ordre : 221

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTEUR DE SPÉCIALITÉ (3^e CYCLE)

DE PHYSIQUE (CRISTALLOGRAPHIE)

PAR

Dominique DURAND

Licencié ès Sciences

Préparation et étude de quelques ferrites en couches minces

Soutenue le 24 Octobre 1966, devant la Commission d'Examen.

MM. A. BOUTILLIER. . .	Président
S. GOLDSZTAUB .	} Examineurs
P. MICHEL	
E. PERNOUX	

LYON

Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

1966

32317



UNIVERSITE DE LYON

FACULTE DES SCIENCES

Doyens honoraires

MM. LONGCHAMBON, MOUSSA, GAUTHIER Henri

Professeurs honoraires

MM. de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD,
EYRAUD Henri, DEJARDIN, VIRET.

Doyen

M. BRACONNIER

Assesseurs

MM. MESNARD
BOIDIN

Professeurs

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
PRETTRE	Chimie Industrielle
COURTY	Chimie-Physique
KUHNER	Botanique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PARIS	Chimie minérale
AUMERAS	Chimie générale II
COLONGE	Chimie organique
JANIN	Physique générale
FLANDRIN	Géologie appliquée
BERNARD	Physique industrielle
DUFAY Jean	Astronomie
NIGON	Zoologie expérimentale
GAUTHIER Henri	Géologie générale
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral
EYRAUD Charles	Chimie-Physique appliquée
SARAZIN	Physique nucléaire
BOIDIN	Microbiologie et Mycologie
PERES	Physiologie
MESNARD	Electronique
GRANDMONTAGNE	Physique
BOUTILLIER	Minéralogie
LAFOUCRIERE	Physique nucléaire théorique
DREUX	Chimie organique

MM. TEICHNER	Chimie Industrielle
PAVANS de CECCATTY	Zoologie
MERLIN	Chimie analytique
DUFAY Maurice	Physique de l'Atmosphère
PHILBERT	Physique nucléaire
COHEN-ADAD	Chimie
DAVID Louis	Géologie générale
CHANEL	Psychophysiologie
MAURY	Méthodes Mathématiques de la Physique
DEPARZ	Physique nucléaire
GAUTHIER Jean	Chimie
GAUME	Physique expérimentale
UZAN	Physique S.P.C.N.
LEGAY	Biologie animale

Professeurs sans chaire

MM. FERON	Mathématiques
LAFORGUE	Physique
CHENEVOY	Géologie appliquée
GINET	Zoologie
ASCH	Physique
MICHEL Pierre	Minéralogie
Mle MAITROT	Physique
MM. GEVIN	Géologie générale
PONASSE	Mathématiques
d'INCAN	Physique C.S.U.
LEFEBVRE	Mathématiques
PERNET	Mathématiques
CHERY	Physique
BERGEON	Physique C.S.U.
Mle GAUTHERON	Chimie biologique
MM. DESCOTES	Chimie organique
ERBEIA	Physique
Mme ERICSON	Physique générale
MM. LEMOIGNE	Botanique
MARTEL	Mécanique
MATHIEU	Mécanique des fluides
MICHEL Georges	Biochimie

Maîtres de Conférences

MM.	PICARD Philippe	Mathématiques
	DEMARCO	Géologie générale
	LEBRETON	Biologie végétale
	DAVID Jean	Biologie animale
	TOUSSET	Chimie propédeutique
	FEUVRAIS	Physique Electricité
	SCHMITT	Physique C.P.E.M.
	LAURENT	Chimie organique
	ROT	Mathématiques
	BETHOUX	Mathématiques T.M.P.
Mle	CALAIS	Mathématiques
MM.	GUSAKOW	Physique
Mle	THOMAS	Chimie minérale
MM.	COLOBERT	Physiologie
	AUBIN	Analyse numérique
	BUCHWALTER	Mathématiques
	BOUZON	Mathématiques C.S.U.
	COSNIET	Psychophysiologie
Mle	LAMOURE	Biologie végétale
MM.	PORTHAULT	Chimie C.S.U.
	VALLET	Chimie macromoléculaire

Maître de Conférences adjoint

M.	PIERRON	Chimie
----	---------	--------

Conseiller administratif

M.	BURNET
----	--------

Secrétaire Principal honoraire

M.	ROUX
----	------

Digitized by the Internet Archive
in 2026

Ce travail a été effectué au laboratoire de minéralogie théorique et appliquée de la Faculté des Sciences de Lyon.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur le Doyen H. LONGCHAMBON qui m'a accueilli dans son laboratoire.

Je remercie Monsieur le Professeur A. BOUTILLIER qui a bien voulu accepter la présidence de ce Jury.

Tous mes remerciements vont également à Monsieur le Professeur S. GOLDSZTAUB et à Monsieur le Professeur E. PERNOUX qui ont bien voulu faire partie de ce Jury.

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur le Professeur P. MICHEL qui a constamment guidé ce travail de recherche, me prodiguant toujours avec bienveillance ses conseils et ses encouragements.

Je tiens enfin à remercier Messieurs G. CHASSAGNE, Ch. BOVIER, G. CARTERON de ce laboratoire pour leur collaboration précieuse et amicale.

Que tout le personnel du laboratoire soit remercié pour l'aide sympathique qu'il m'a apportée.

I N T R O D U C T I O N

L'étude de produits magnétiques à encombrement restreint a pris ces dernières années un essor important avec la place prise par les machines à calculer dans la recherche contemporaine.

La technique des couches minces métalliques a de ce fait accompli des progrès évidents, mais un type de matériaux magnétiques, les ferrites de formule chimique $\text{Me Fe}_2 \text{O}_4$ où Me représente un ion bivalent métallique, a encore été très peu étudié en couche mince. Ces ferrites en effet présentent des propriétés magnétiques intéressantes à l'état massif et n'ont fait l'objet que de rares travaux en couche mince.

C'est une contribution à ces recherches que j'ai entreprise en m'intéressant à la production de ferrites en couche mince et au contrôle de leurs propriétés magnétiques.

I - Recherches déjà poursuivies pour la fabrication des ferrites en couche mince.

Un certain nombre de techniques pour la préparation des ferrites en couche mince ont déjà vu le jour :

1) H.P. LEMAIRE et W.J. CROFT (1) ont cherché à préparer les ferrites de type $\text{Me Fe}_2 \text{O}_4$ en couche mince par voie humide à partir de la coprécipitation des hydroxydes des composants métalliques sur un substrat chaud.

2) R.W. JOHNSTON et G.C. PALMER (2) utilisent la pulvérisation cathodique dans l'argon et l'oxygène, des ferrites formés à l'état massif.

3) Dans le même laboratoire F.V. SCHOSSBERGER (3) et son équipe ont préparé des ferrites par précipitation pyrolytique des complexes organiques des composants métalliques.

4) Enfin E.BANKS et ses chercheurs (4) à l'institut polytechnique de Brooklyn ont utilisé la technique de l'évaporation sous vide des alliages métalliques, évaporation suivie d'une oxydation.

C'est une technique un peu similaire de préparation des ferrites des métaux de transition que j'ai étudiée ; elle m'apparaissait la plus commode à mettre en oeuvre de par la simplicité de l'appareillage, mais elle présente de nombreuses difficultés de mise au point que j'ai essayé de préciser et de résoudre.

Le premier chapitre sera une présentation de la technique et de l'appareillage que j'ai utilisé pour cette préparation des ferrites en couche mince.

II - Vérification structurale.

J'ai vérifié les produits obtenus par diffraction électronique. Cette technique m'est apparue la plus appropriée pour cette étude. Elle fera l'objet d'un exposé spécial ainsi que le dosage par fluorescence X que j'ai dû utiliser pour le contrôle de certains ferrites en cours de fabrication.

III - Vérification des propriétés magnétiques.

Les échantillons de ferrites étudiés étant transparents dans le visible jusqu'à une épaisseur de l'ordre de 8000 Å, j'ai employé, pour vérifier les propriétés magnétiques de ces produits, une technique préconisée par L. REIMER (5) basée sur l'effet FARADAY.

Dans le Chapitre II j'exposerai le principe de la méthode employée, l'appareillage utilisé et les travaux déjà réalisés par d'autres chercheurs par cette méthode.

IV - Résultats

Deux chapitres, l'un concernant les résultats du point de vue cristallographique, l'autre les résultats du point de vue des propriétés magnétiques, décriront plus en détail les techniques particulières à chaque ferrite et les résultats obtenus.

C H A P I T R E I

TECHNIQUE ET APPAREILLAGE DE PREPARATION

I - INTRODUCTION

Le procédé de préparation par vaporisation sous vide entraîne un certain nombre de difficultés rencontrées quelque soit le ferrite recherché.

a) Homogénéisation

Pour arriver au résultat final d'un ferrite homogène sur une grande dimension, il convenait de réaliser sur le substrat un mélange intime de composants métalliques. Dans la plupart des ferrites étudiés les métaux composants ne forment pas dans la composition MeFe_2 une phase bien définie, d'autre part ces métaux ont des tensions de vapeur très différentes pour une température d'évaporation donnée. Il était donc inutile d'essayer de former le composé métallique MeFe_2 par vaporisation à partir d'une seule source d'évaporation, sauf peut-être dans le cas du ferrite de Nickel. Dans les autres cas on a toujours obtenu sur le substrat une double couche, le métal le plus volatil formant la couche la plus profonde. Après oxydation on obtient les deux composés MeO et Fe_2O_3 mais jamais le ferrite recherché.

Un recuit tendant à homogénéiser la couche s'avère insuffisant lorsque les deux couches sont formées sauf dans le cas de couches très minces, (quelques centaines d'Angströms).

J'ai de ce fait dû utiliser deux sources d'évaporation fonctionnant simultanément avec des taux d'évaporation appropriés de manière à ce qu'autant que possible, sur le substrat se déposent à tout instant deux atomes de Fer pour un atome de Métal bivalent. Ceci est une opération délicate mais un recuit, dans certains cas, palie aux imperfections de manipulations.

Dans le cas où l'ion bivalent est le cuivre ou le zinc, un recuit est inutile ou destructif.

b) Composition

La composition est aussi un point important à préciser lors de la fabrication des ferrites. Partant d'un seul creuset, il aurait été aisé de déterminer la composition par pesée des produits dans le rapport atomique voulu en évaporant complètement le contenu du creuset. Ceci est encore possible dans le cas de deux sources, mais en tenant compte des conditions géométriques imposées par la forme différente des creusets et leurs positions dans l'enceinte.

c) Tenue mécanique

Les couches métalliques sont vaporisées sur silice amorphe, corps transparent, pouvant subir sans déformations d'assez hautes températures. Il s'est avéré qu'au moment de l'oxydation la couche mince, aux épaisseurs importantes, se déroule ou se boursoufle.

Ce phénomène semble avoir deux causes principales :

- le substrat, mal dégazé, libère des molécules pendant le chauffage de l'échantillon à l'oxydation.

- la couche mince adhère mal sur le substrat et la différence de coefficient de dilatation provoque un décollement du film pendant l'oxydation. Il est alors très utile de faire l'évaporation sur un substrat chaud.

II - APPAREILLAGE ET TECHNIQUE DE VAPORISATION .

L'évaporateur utilisé est un évaporateur commercial utilisant un système de pompage conventionnel, pompe rotative à palette et pompe secondaire à diffusion d'huile.

Il permet d'atteindre un vide de 10^{-6} torr et de maintenir la pression à 10^{-4} torr pendant l'évaporation.

Pour les raisons exposées plus haut, le support, des monocristaux de NaCl clivés pour les préparations microscopiques et de la silice amorphe polie optiquement et soigneusement dégraissée, est préalablement dégazé à 450° jusqu'à l'obtention d'un bon vide de quelque 10^{-6} torr au moyen d'un four à rayonnement. Un thermo-couple permet le contrôle de la température du substrat sur lequel l'évaporation se fait à chaud sauf pour le zinc.

Les creusets sont de deux types :

- Pour les métaux peu volatils, comme le Nickel et le fer, j'ai utilisé des creusets de zircone frittée cylindriques de dimensions intérieures : diamètre $3\frac{7}{8}$, hauteur $4\frac{7}{8}$. Ces creusets sont chauffés par un ruban de molybdène.

La conduction thermique est assez mauvaise avec cette forme de creuset et il est difficile de dépasser un taux d'évaporation de l'ordre de 0,1 mg/s pour le Fer sans destruction du ruban chauffant.

- Pour les métaux très volatils, comme le manganèse et le cuivre, j'ai employé des nacelles en Tantale.

III - OBTENTION DE LA COMPOSITION ET HOMOGENEISATION.

Une série d'essais préliminaires pour chaque cas de ferrite m'a permis de connaître les conditions d'évaporation pour obtenir une bonne composition.

Les quantités relatives des métaux à évaporer simultanément ont été déterminées par un calcul théorique repris plus loin.

Puis, compte tenu du temps nécessaire pour évaporer le Fer, temps invariant du fait du mauvais rendement thermique du creuset de zircone, j'ai cherché à évaporer dans le même temps la totalité de l'autre métal, en général plus volatil, composant le ferrite. Ces expériences étaient complétées par une rapide évaluation de l'épaisseur pour vérifier la validité des calculs.

Connaissant les conditions d'évaporation, il devenait alors inutile d'effectuer des pesées. Seules les intensités de courant de chauffage, la forme des creusets, la position du substrat et le temps d'évaporation, commandé au moyen d'un cache interviennent dans la composition. Cette méthode s'est avérée reproductible.

Chaque fois que cela était utile, j'ai effectué un recuit de la préparation à 450°C pendant trois heures avant de la sortir de l'enceinte.

Les couches minces métalliques formées ont une épaisseur de l'ordre de 4000Å.

IV - CALCUL DE LA MASSE DEPOSEE.

D'après L. HOLLAND on peut écrire dans le cas d'une surface plane comme source d'évaporation

$$d_m = \frac{m}{\pi} \frac{\cos \varphi \cos \theta}{r^2} dS_2$$

dans lequel φ est l'angle entre la normale à la surface évaporante dS_1 et la direction du faisceau atteignant la surface réceptrice dS_2 , θ étant l'angle entre la normale à dS_2 et la direction du faisceau.

m représente la masse totale évaporée et dm la masse évaporée sur la surface dS_2 .

r est la distance source-substrat.

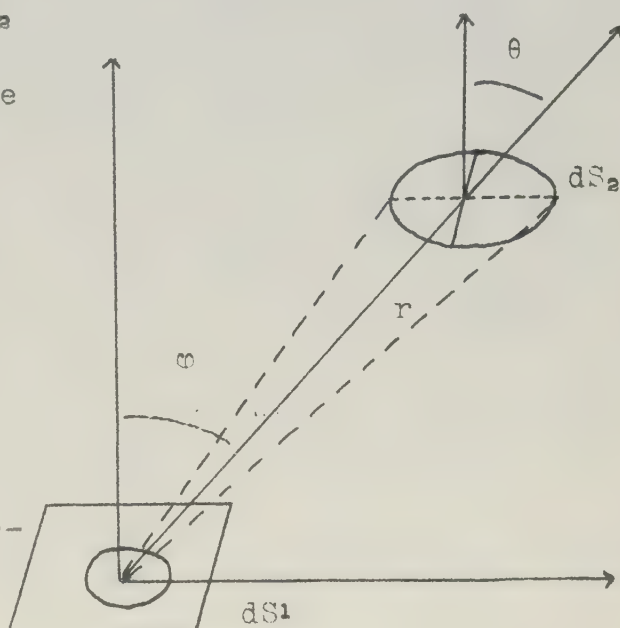


Fig. 1

Dans le cas d'un creuset cylindrique on peut considérer que tout se passe presque comme pour une surface plane car les réflexions (sur les parois) des atomes vaporisés ouvrent considérablement l'angle du creuset. Des mesures gravimétriques ont montré que le terme en $\frac{1}{\pi}$ doit seulement être remplacé par $\frac{3}{2\pi}$.

Dans le cas d'une nacelle, ce terme est aussi à réduire de cet ordre, les réflexions étant nettement moins importantes, car le métal mouille toute la paroi de la nacelle.

La figure 2 représente la position des creusets par rapport au substrat, tels qu'ils se trouvent dans l'enceinte.

On peut écrire pour le creuset 1

$$m_1 = \frac{M_1}{\frac{2\pi}{3}} \frac{S}{d}$$

et pour la nacelle 2

$$m_2 = \frac{M_2}{\frac{2\pi}{3}} \frac{\cos^2 \theta}{r^2} S$$

$$m_2 = \frac{M_2}{\frac{2\pi}{3}} \frac{d^2}{(L^2 + d^2)^2} S$$

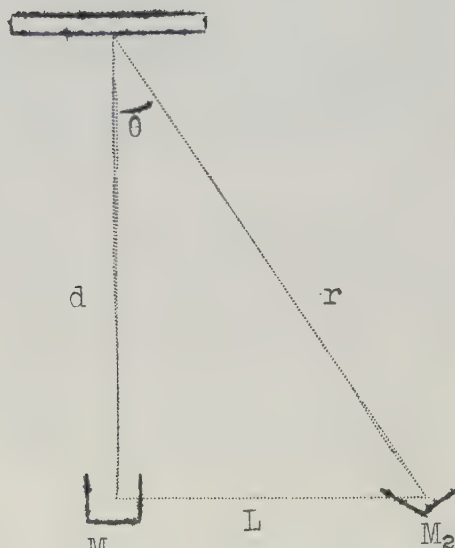


Fig. 2

M_1 et M_2 représentent les masses de Fer et de Métal bivalent évaporées.

m_1 et m_2 les masses respectives, reçues par le substrat.

On peut en déduire les masses à peser pour obtenir la bonne composition.

Les résultats ont prouvé la bonne approximation de ces calculs.

V - OXYDATION

J'ai oxydé les couches minces métalliques obtenues par vaporisation sous vide, à la pression atmosphérique à l'air ambiant dans un four horizontal.

Des mesures gravimétriques d'absorption d'oxygène au moyen d'une microbalance CAHN, ont montré que l'oxydation peut être considérée comme complète en 5 heures de traitement à 600°C quel que soit le ferrite formé.

Ces travaux seront repris dans le cadre de l'étude du Ferrite de Nickel.

Par dégazage du substrat, on arrive à éliminer les gaz occlus et les boursouflures de la couche mince mais le problème des tensions internes est plus délicat; même en donnant à la couche une meilleure adhérence par préchauffage du substrat cela n'est pas suffisant pour éliminer les cassures qui se produisent dans la couche mince au chauffage à l'air ambiant. Il faut d'autre part provoquer un gradient très lent de montée et de descente en température pendant l'oxydation.

Ces phénomènes ne se présentent pas pour des couches 10 fois moins épaisses, l'oxydation est du reste bien plus rapide et complète vers 450°.

D'autre part les couches minces chauffées à 800° et plus adhérent nettement mieux au support jusqu'à former avec lui un composé qui le rend opaque.

VI - CONTROLE DES COUCHES MINCES.

J'ai utilisé la diffraction électronique pour contrôler la structure et la texture des couches préparées. Cette technique semblait la plus appropriée pour l'étude envisagée.

Mais les échantillons nécessaires au contrôle devaient être déposés sur clivages de NaCl, et être plus minces que ceux utilisés pour l'étude des propriétés magnétiques. Ils ont été préparés par la même méthode, soit en les éloignant des creusets, soit en réduisant le temps de vaporisation.

L'oxydation de ces couches de l'ordre de 500Å est plus rapide, je ne pense pas néanmoins que cela soit une cause d'erreurs dans l'étude des couches épaisses ordinairement utilisées.

Les couches minces de contrôle ont, dans tous les cas des ferrites préparés sur NaCl, présenté une structure de pseudo-monocristaux.

J'ai utilisé un microscope électronique JEM et, pour les clichés de diffraction, j'ai toujours dû travailler en haute résolution, car en microdiffraction les diagrammes sont des clichés de points, d'où les informations sont difficiles à extraire.

Dans le cas des ferrites de Zinc, produit difficile à évaporer, à basse température de fusion, il m'a fallu vérifier le comportement du zinc avant et après l'oxydation par fluorescence X.

Je n'ai pas cherché à faire un dosage précis du Zinc dans le produit formé, mais seulement à constater sa présence et sa teneur approximative.

C H A P I T R E I I

CELLULE DE MESURE MAGNETIQUE

J'ai employé la méthode préconisée par L. REINER (5) en 1956. Cette méthode basée sur l'effet FARADAY a été reprise, parallèlement à mes travaux, par un certain nombre de chercheurs qui tous ont apporté des modifications, améliorant notamment la sensibilité. Ces travaux feront l'objet d'un paragraphe en fin de chapitre.

I - PRINCIPE DE L'EFFET FARADAY.

Un vecteur lumineux polarisé linéairement lorsqu'il traverse un corps transparent soumis à un champ magnétique parallèle à la direction du faisceau lumineux tourne autour de cette direction d'un angle α tel que

$$\alpha = \rho l B$$

ρ étant une constante dépendant de la nature du corps traversé et de la longueur d'onde utilisée.

l étant l'épaisseur traversée

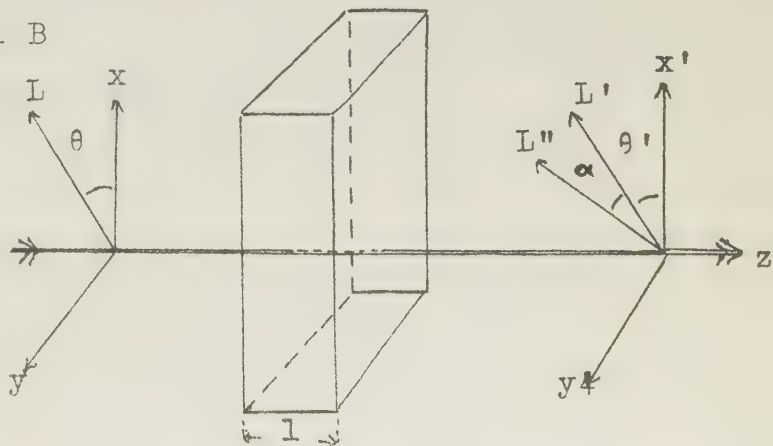


fig. 3

B la composante de l'induction régnant dans le corps suivant la direction de propagation du faisceau.

Ce champ magnétisant est supposé constant pendant toute la traversée.

Pour les corps diamagnétiques et paramagnétiques l'induction est proportionnelle au champ créateur.

La courbe $\alpha = f(H)$ sera donc une droite.

Pour les corps ferri ou ferromagnétique la courbe $\alpha = f(H)$ représentera le cycle d'hystérésis du produit pour la direction considérée.

Les premières expériences sur les couches minces magnétiques ont utilisé un champ magnétisant parallèle au faisceau lumineux et perpendiculaire au plan de la couche.

Mais dans tout corps magnétique soumis à un champ magnétique, il se développe un champ démagnétisant, et dans le cas d'une couche mince les charges magnétiques se localisent sur la surface de la couche. Ce champ démagnétisant est d'autant plus intense que la distance entre les charges magnétiques + et - sur les faces opposées est faible, ce qui est le cas des couches minces. Aussi la saturation dans une direction perpendiculaire au plan de la couche n'est atteinte que pour des champs très forts.

Il devient alors très difficile de mesurer le champ rémanent.

Aussi REIMER propose-t-il de placer le champ magnétique à 45° de la direction de propagation de la lumière et dans le sens de la couche mince.

La figure 4 représente ces différentes positions.

B_m représente l'induction dans le plan de la couche

B_p : sa projection suivant la direction de propagation du faisceau

H_d : le champ démagnétisant

Dans ces conditions on n'obtient pas véritablement la rotation de FARADAY telle qu'elle est décrite plus haut; elle est affectée d'un facteur 0,71 dû au $\cos(45^\circ)$, mais elle présente l'avantage d'éliminer l'influence du champ démagnétisant perpendiculaire au plan de la couche. On voit aisément que, même si la couche possède un champ démagnétisant intense, seul va intervenir par sa projection le long de la direction de propagation l'induction dans le plan de la couche. La saturation dans ce sens pourra être atteinte avec des champs moins intenses.

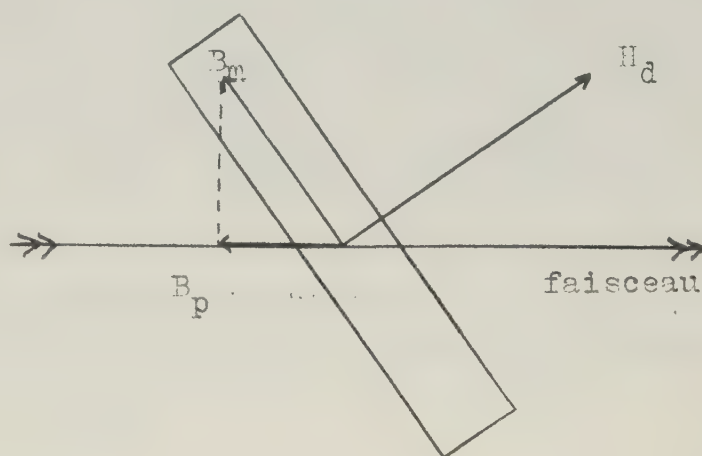


fig. 4

Comme moyen d'analyse RETMER proposait une méthode de zéro avec une cellule photo-électrique à couche double et un galvanomètre de grande sensibilité pour détecter les variations de courant dans les cellules. Le champ magnétique est créé par des bobines d'HELMHOLTZ.

Reprenant ces travaux j'ai essayé de les reproduire mais sans résultats sensibles. La rotation à mesurer étant très faible, il a fallu augmenter considérablement la sensibilité de la "cellule d'analyse" de la rotation de FARADAY.

Le schéma de principe de l'appareillage que j'ai construit se trouve représenté par la figure 5.

Il se compose de plusieurs parties :

a) la partie optique comprenant

S la source lumineuse

L₁
} lentilles de focalisation

L₂

P Polariseur

A Analyseur

PM un photo multiplicateur

HT l'alimentation haute tension du photo-multiplicateur

b) la détection

D détection du courant des bobines

Pont Pont de détection de la variation du courant du photo multiplicateur

XY un enregistreur

c) le champ magnétique B

BT l'alimentation redressée pour les bobines.

a) Partie optique

La source lumineuse est donnée par une lampe à filament fin alimentée par batterie 6 V pour éviter au maximum les dérives et les oscillations.

Un système de deux lentilles réglables permet de focaliser la lumière sur la préparation. On peut ainsi analyser ce qui se passe sur une très petite surface de l'échantillon : 4 mm²

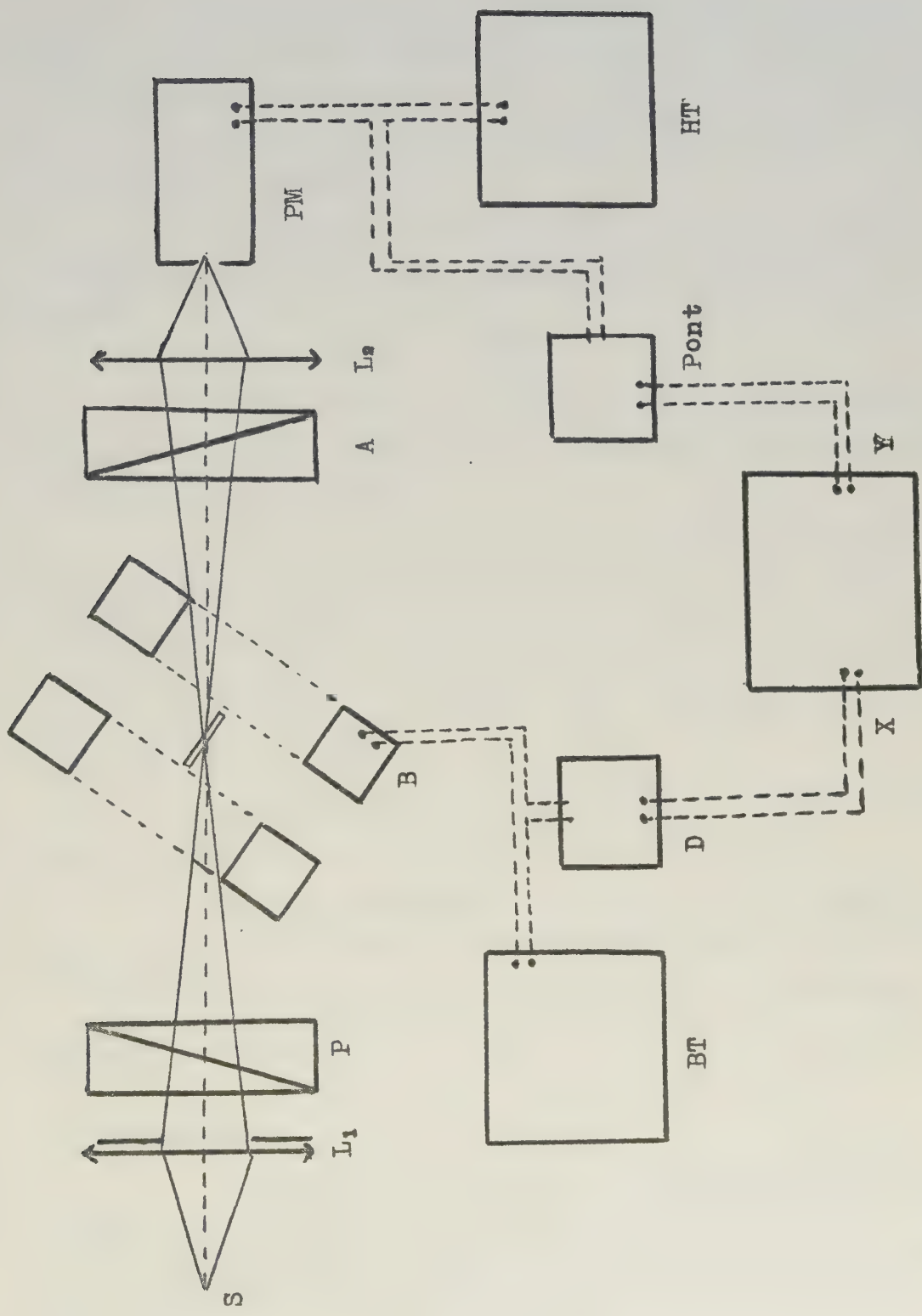


Fig. 5

Le polariseur et l'analyseur sont constitués par des polaroïds sur montures tournantes. Le polariseur et l'analyseur sont tournés de 45° de façon que la variation du flux lumineux soit la plus importante pour une faible rotation de l'analyseur.

Le maximum de l'angle de rotation de l'effet FARADAY, que nous devons mesurer, est, à saturation, de l'ordre de

0,1 degré

Il était donc absolument obligatoire d'étudier les conditions de stabilité et d'améliorer la sensibilité de la cellule de mesure.

J'ai de ce fait utilisé un photo-multiplicateur. Les ferrites présentant une teinte rouge, j'ai choisi un photo-multiplicateur XP 1002 de la Radio technique dont la courbe de sensibilité spectrale présente un maximum dans le rouge et qui a d'autre part une bonne sensibilité dans tout le visible.

Son courant d'obscurité est de l'ordre de $10 \mu A$ pour une tension d'alimentation de 1500 volts.

Comme alimentation stabilisée j'ai choisi une alimentation CRC pour ses caractéristiques de stabilité.

Le photo-multiplicateur a été soigneusement blindé magnétiquement.

b) Détection

Ne travaillant pas à l'extinction, les nicols n'étant pas croisés, il y a toujours un courant dans le photo-multiplicateur, et il m'était impossible d'étudier les variations du courant à l'anode.

J'ai donc introduit une tension en opposition de manière à annuler le courant constant dans le galvanomètre de mesure.

Ce système est décrit par la figure 6.

Le courant constant i_1 , venant de l'anode du photo-multiplicateur passe presque intégralement à travers le galvanomètre G lorsque l'interrupteur de sécurité est ouvert.

La pile E, par ajustement de la résistance R, réalise le zéro du galvanomètre. Le galvanomètre ne sera plus sensible qu'aux variations du courant du PM dues à la rotation de FARADAY.

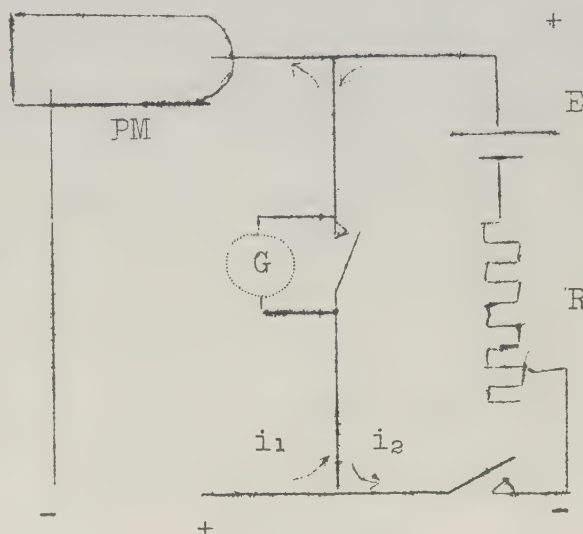


Fig. 6

Ayant à mesurer une variation de courant ^{au} maximum de $1 \mu A$ environ, il a fallu tracer le cycle très rapidement pour ne pas être gêné par une dérive, toujours inévitable dans ces conditions d'expérience. Ces lectures étant longues, j'ai employé un enregistreur XY "SEFRAM" travaillant dans sa meilleure sensibilité en Y.

En X est envoyée une tension prise aux bornes d'un shunt en série avec les bobines d'HELMHOLTZ. Cette tension est donc directement proportionnelle au champ magnétisant H.

La faible variation de courant analysée en Y, peut être considérée comme proportionnelle à la rotation du vecteur lumineux traversant la couche mince, sous l'influence du champ. Cette rotation étant proportionnelle à l'induction dans la couche mince, c'est l'induction qui est mesurée en Y.

On trace donc le cycle d'hystérésis

$$B = f(H)$$

c) Champ magnétique.

Je voulais posséder un champ magnétique ayant les caractéristiques suivantes :

- suffisamment intense : 1000 gauss
- proportionnel aux ampère-tours créateurs
- constant sur une petite plage
- ~~pouvant~~ être traversé par un faisceau lumineux à 45° de la direction du champ,

seules des bobines d'HELMHOLTZ offraient ces possibilités.

Elles sont représentées par la figure 7, schéma à l'échelle.

Trois bobines emboîtées et réalisant les conditions géométriques des bobines d'HELMHOLTZ ont été calculées de manière à ce que l'effet Joule ne soit pas trop important.

Deux facteurs interviennent dans le calcul : la géométrie du bobinage et la puissance dissipée.

Ces deux facteurs sont étroitement liés.

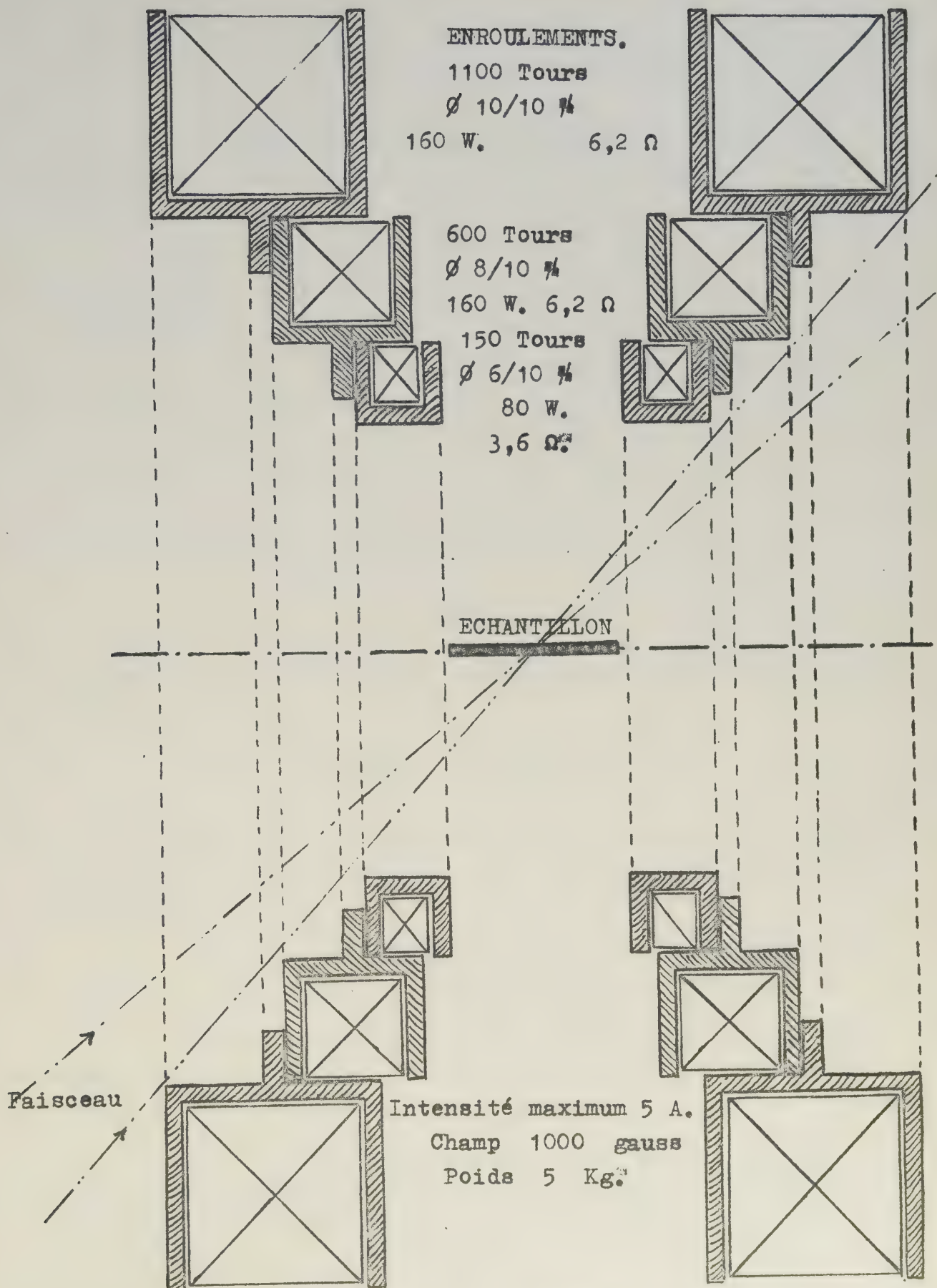


Fig. 7

Considérons une bobine simple. Si R est sa résistance totale, la puissance dissipée par effet joule sera

$$W = RI^2 = 2 \pi \rho \frac{n r}{S} I^2$$

où ρ est la résistivité du fil, S sa section et r le rayon moyen du bobinage.

Si S est la section du bobinage, on peut en première approximation écrire $S = n s$

$$\text{donc } W = 2\pi\rho \frac{n^2 I^2}{S} r = 2\pi\rho \frac{n^2 I^2}{r^2} \frac{r^3}{S}$$

Le champ créé par un couple de bobines au centre est

$$H = 0,9 \frac{n I}{r}$$

la puissance dissipée par ce couple de bobines symétriques sera :

$$W_1 = \frac{4\pi\rho}{(0,9)^2} H^2 \frac{r^3}{S}$$

Si l'on fixe la puissance dissipée et la valeur du champ, la quantité $\frac{r^3}{S}$ devient une caractéristique invariante du bobinage.

Je ne pouvais pas faire varier r sans faire varier S de manière à ne pas obstruer le faisceau.

Tout ceci m'a conduit à la solution de 3 bobinages emboîtés dont les contributions respectives au champ total sont différentes.

L'alimentation de ces bobines est fournie par une dynamo-shunt. La variation de courant se fait par commande du courant inducteur, ce qui permet un réglage souple.

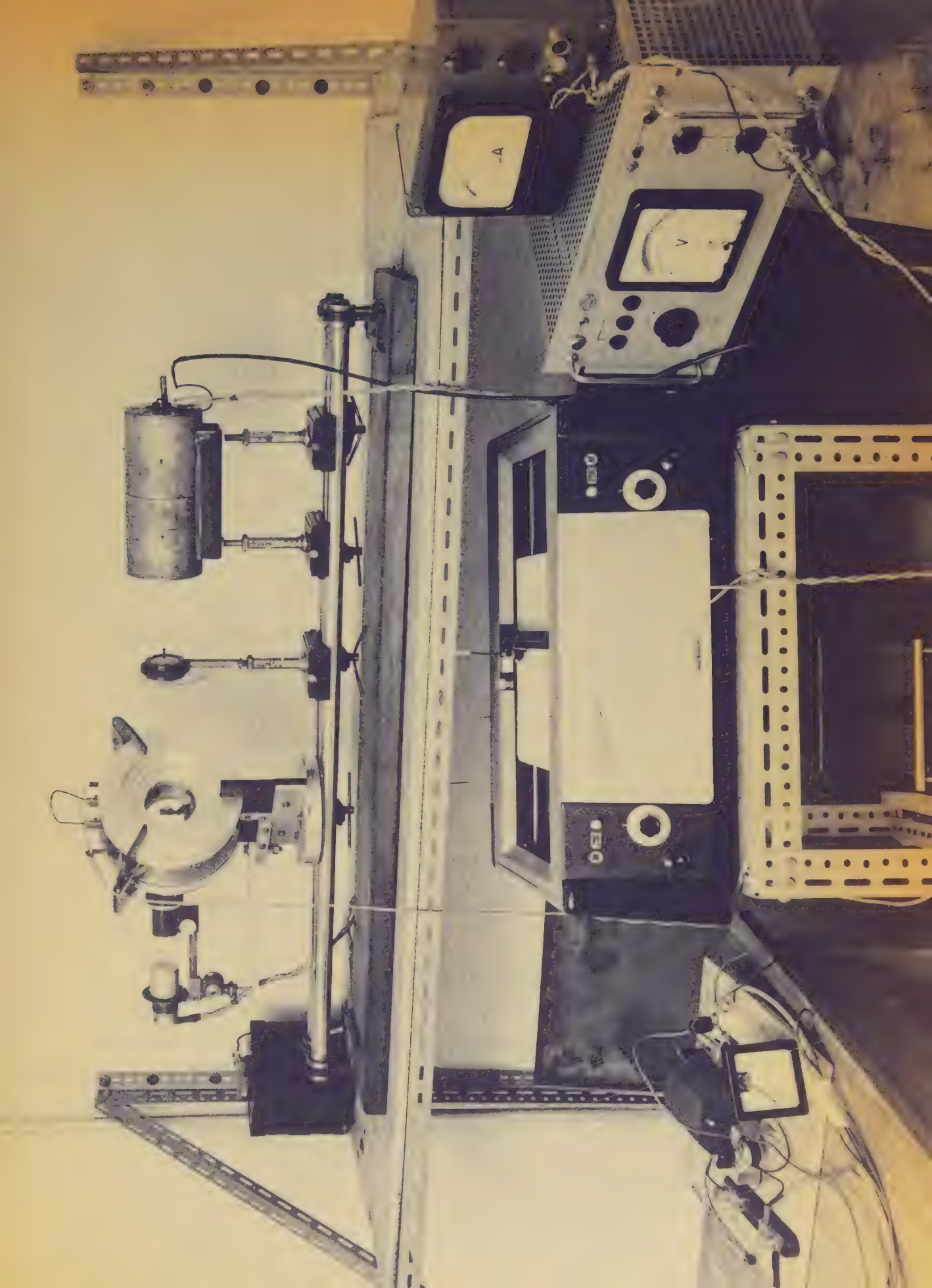
Travaux déjà entrepris.

La proposition faite par L.REIMER, qui lui-même a amélioré son appareillage en utilisant l'alternatif plus aisé à amplifier, a été reprise par un très grand nombre de laboratoires de couches minces magnétiques.

On peut citer l'équipe de FRANCOMBE (6) (7) (8) au Philco Scientific Laboratory de la Blue Bell qui utilise un appareillage très semblable à celui que j'ai réalisé.

A.L. HOUDE (9) de la Ford Motor Company remplace le photo-multiplicateur par un microscope optique pour observer les domaines magnétiques, précédé en cela par FOWLER et FRYER (10) et par DILLON (11).

Cet appareil permet en outre de faire une étude de l'effet KERR, la source lumineuse pouvant tourner de 90° autour du centre de symétrie du champ, il est possible ainsi de faire une étude par réflexion sur la couche mince.



C H A P I T R E III

STRUCTURES CRISTALLINES DES FERRITES

Les ferrites de type $\text{Me Fe}_2 \text{O}_4$ présentent une structure spinelle identique à celle du minéral $\text{Mg Al}_2 \text{O}_4$ d'où elle tire son nom.

La plus petite maille de ce réseau présente la symétrie cubique, son groupe d'espace est $F_d 3m$ et contient huit molécules de $\text{Me Fe}_2 \text{O}_4$. Les ions oxygène forment un réseau cubique à faces centrées qui possède deux sortes de sites interstitiels, des sites tétraédriques limités par 4 ions oxygène. au nombre de 64 dans la maille primitive et des sites octaédriques limités par six ions oxygène et qui sont au nombre de 32.

Seuls 8 sites tétraédriques et 16 sites octaédriques sont occupés par des ions métalliques que nous désignerons par A et B.

Pour décrire cette structure, il convient de diviser le cube primitif d'arête "a" en 8 cubes d'arête $\frac{a}{2}$ comme l'indique la figure 8. Les ions oxygène sont placés de la même manière dans chacun de ces 8 cubes, au sommet d'un tétraèdre dont le centre est celui du petit cube et les sommets sont au quart sur les diagonales spatiales.

La maille cubique à faces centrées formée par les ions oxygène a un paramètre $\frac{a}{2}$.

La figure 9 représente les distributions des ions A et B dans les sites interstitiels.

4 des 8 petits cubes voient la moitié de leurs sites octaédriques occupés par des ions B, dans les 4 autres petits cubes seuls les sites tétraédriques sont occupés par des ions A, (au centre et à 4 des 8 sommets de ces cubes). Dans les cubes adjacents les sites centraux ne sont pas occupés, mais des considérations de symétrie impliquent que la moitié des sommets soit de nouveau occupés.

Les sites B constituent 4 réseaux c.f.c. d'arête "a" décalés les uns par rapport aux autres d'une distance $\frac{a\sqrt{2}}{4}$ dans la direction des diagonales des faces du cube.

La figure 10 indique la manière dont un ion oxygène est entouré par les ions métalliques voisins, un ion A et 3 ions B. Cet ensemble peut être considéré comme l'unité fondamentale du réseau spinelle. Chaque ion A appartient à 4 unités et chaque ion B à 6 unités.

En fait la description précédente représente un cas idéal. De par leur rayon, les ions métalliques se logent difficilement dans les sites tétraédriques A. Aussi observe-t-on, dans la plupart des cas un déplacement des ions oxygène dans le sens de la flèche de la figure 10 ; les sites A occupés se trouvent dilatés, les sites B de ce fait sont contractés et à la limite, les deux sites interstitiels acquièrent des volumes de plus en plus voisins.

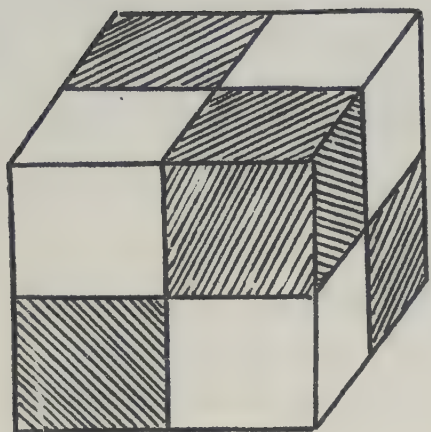


Fig. 8

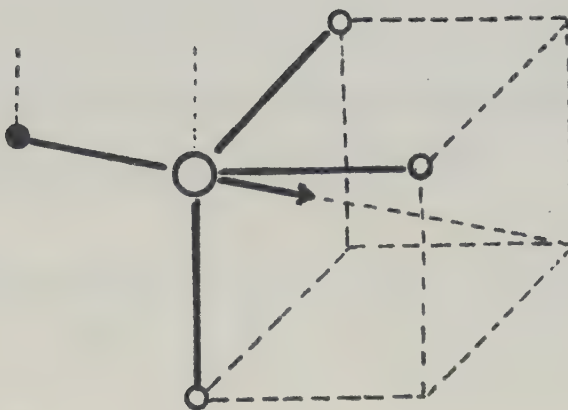


Fig. 10

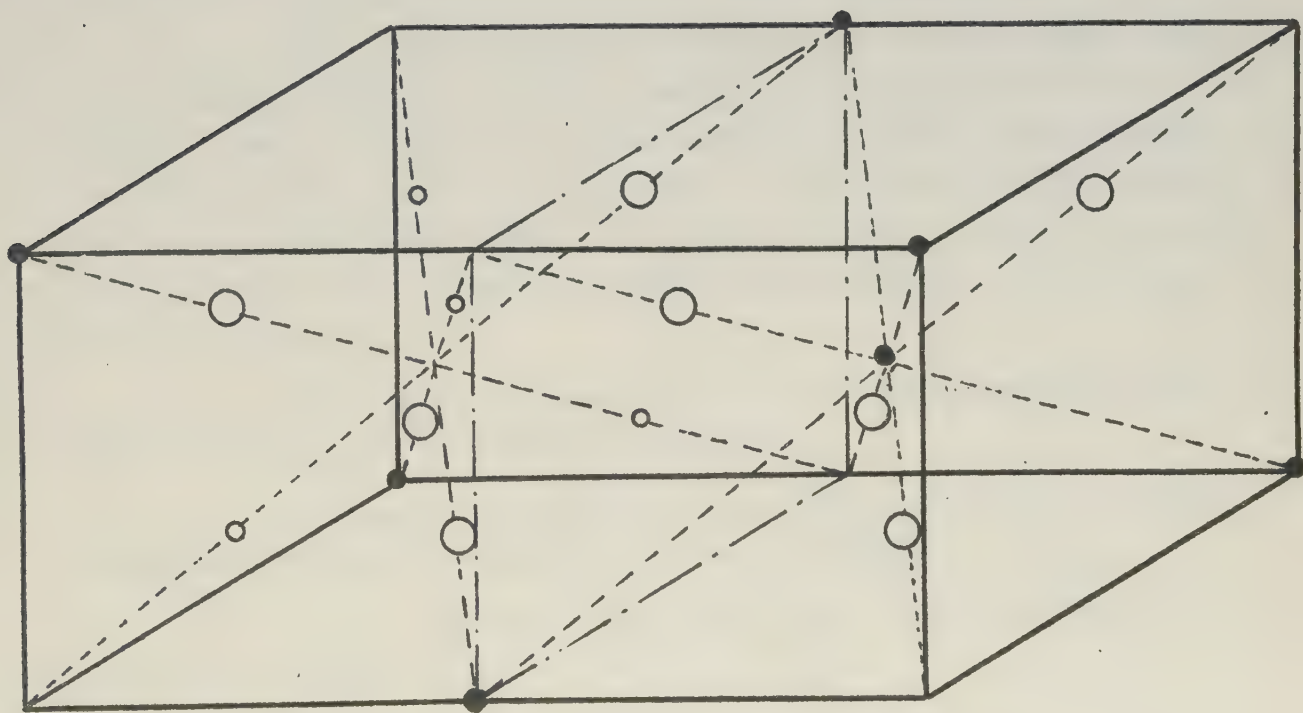


Fig. 12

Distribution des ions métalliques dans les
sites octaédriques et tétraédriques.

A priori on peut penser que les 8 ions bivalents symbolisés par Me dans la formule $\text{Me Fe}_2 \text{O}_4$ se trouvent dans les 8 sites A tandis que les 16 ions trivalents de Fer se trouvent dans les 16 sites B.

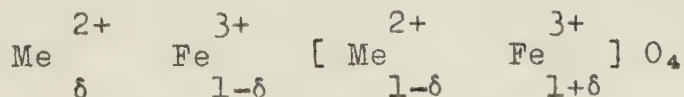
Cette distribution est appelée normale.

Mais cette hypothèse simple est loin d'être vérifiée dans tous les cas. Par exemple pour le ferrite de Nickel les 8 ions Ni^{++} occupent 8 des 16 sites octaédriques B disponibles, tandis que les 16 ions trivalents sont distribués uniformément dans les sites restants. Dans le cas général les 8 ions bivalents sont distribués au hasard dans les 16 sites B.

Les spinelles possédant cette distribution ionique sont appelés spinelles inversés.

Le cas d'un spinelle complètement normal ou complètement inversé constitue un cas extrême.

Le cas le plus général peut être représenté par la formule



dans laquelle les ions des sites tétraédriques sont indiqués par les symboles précédant la parenthèse, tandis que les ions occupant les sites octaédriques sont indiqués entre parenthèse.

On aura $\delta = \frac{1}{3}$ dans le cas d'une distribution satisfaisant aux seules lois du hasard.

$\delta = 1$ pour un spinelle normal.

$\delta = 0$ pour un spinelle inversé.

CHAPITRE IV

RESULTATS CRISTALLOGRAPHIQUES

Le présent chapitre expose les principaux résultats obtenus sur les ferrites que j'ai préparés en couches minces.

En plus des ferrites de Nickel, Zinc et Manganèse dont les caractéristiques essentielles sont résumées dans les tableaux I a et b, j'ai étudié les conditions de préparation du ferrite mixte de Nickel-Zinc dont les propriétés magnétiques à l'état massif ont été longuement étudiées.

Rayons ioniques de GOLDSCHMIDT en Å

Valence 2		Valence 3	
Mn	0,91	Mn	0,70
Fe	0,83	Fe	0,67
Ni	0,78		
Zn	0,82		

Tableau I a

Ferrite	Distribution des ions métalliques	a Å	d _X	Références
MnFe ₂ O ₄	Mn _{0,8} Fe _{0,2} [Mn _{0,2} Fe _{1,8}]	8,50	5,00	[12]
NiFe ₂ O ₄	Fe [NiFe]	8,34	5,38	[13]
ZnFe ₂ O ₄	Zn [Fe ₂]	8,44	5,33	[13]

Tableau I b

I. - FERRITE DE NICKEL

Le ferrite de Nickel complètement inversé a déjà été étudié magnétiquement en couche mince par FRANCOMBE (6) et ses collaborateurs.

Ayant préparé par une méthode différente ce même ferrite j'ai retrouvé sensiblement les mêmes propriétés magnétiques.

1) Evaporation

Par vaporisation thermique au moyen de deux sources de zircone frittée, l'alliage en couche mince se forme facilement. Un recuit assurant une diffusion à l'état solide, de 3 heures à 450° complète cette formation.

La considération du diagramme d'état N°1 du Système Ni-Fe fait apparaître une bonne miscibilité pour la composition Ni Fe₂ et montre la présence de 2 phases : la phase α cubique centrée et la phase γ cubique à faces centrées.

2) Oxydation

En collaboration avec Melle M. ESTRADÉ, j'ai étudié au moyen d'une électrobalance CAHN le processus d'oxydation de couches minces de Nickel-Fer.

Ces travaux font l'objet du D.E.S. de Melle ESTRADÉ. Résumons les brièvement :

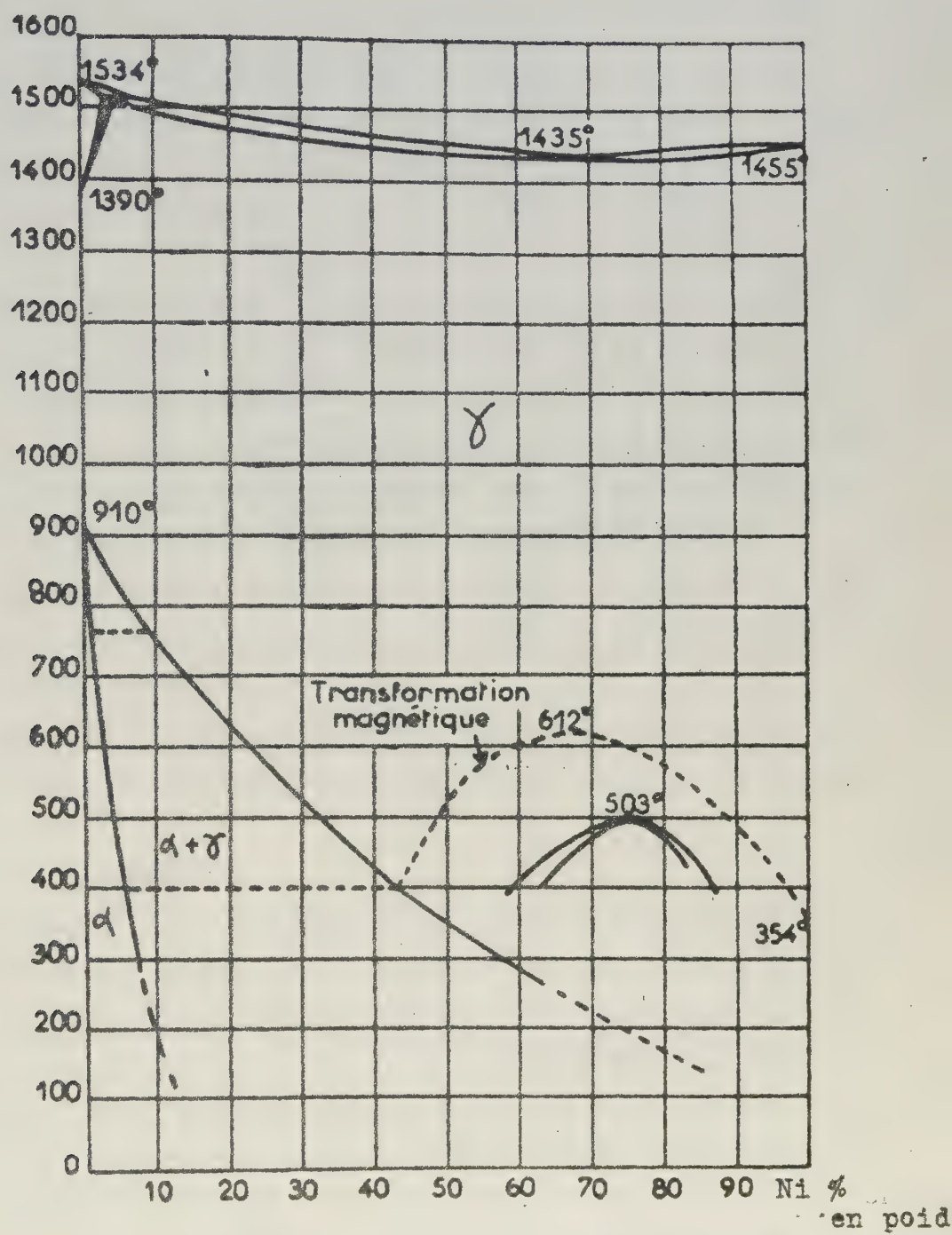


Diagramme d'état du système Ni-Fe

Diagramme N° 1

Principe de l'électrobalance CAHN (fig.11)

Cette balance applique une méthode de zéro. L'équilibre contrôlé par une cellule photo-électrique est réalisé par le couple électro magnétique d'un cadre solidaire du fléau.

Deux tensions en opposition alimentent ce cadre, l'une servant au tarage et à l'étalonnage de la balance, l'autre provenant du phototube.

Le zéro de la balance se fait de deux façons indépendantes, soit en ajoutant des poids sur le plateau de droite, soit en agissant sur la tension variable de tarage.

Un enregistreur analyse la différence des deux tensions. Cette différence est après étalonnage la "lecture électrique" de la masse à peser.

Cette balance présente également l'avantage de donner en continu les variations de poids en fonction du temps.

Principe de la mesure

Ces mesures sont basées sur la variation de poids d'une couche mince dont la composition de départ est NiFe_2 .

Elles ont été effectuées sous une **pression de 100 $\frac{\text{mm}}{\text{Hg}}$** de Hg. Le corps de la balance est placé dans une cloche en verre pyrex et les plateaux géométriquement symétriques sont suspendus à l'intérieur de tubes de quartz, de 300 $\frac{\text{mm}}{\text{long}}$ de long, au bout de fils de platine.

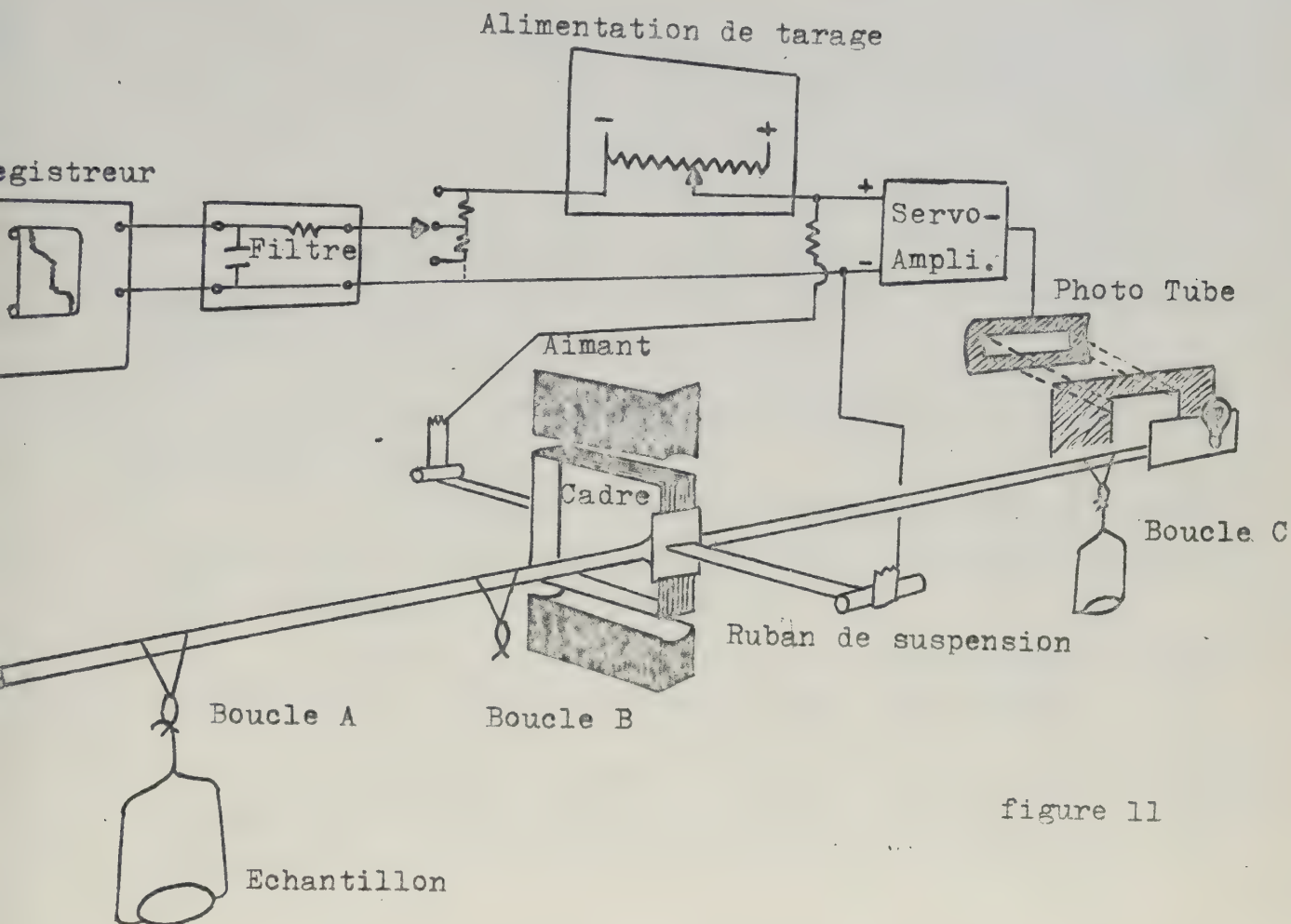


figure 11

<u>Caractéristiques</u>	Boucle A	Boucle B
Capacité	1 g	2,5 g
Variation maximum mesurable sans changer de poids.	200 mg	1000 mg
Sensibilité maximum	10^{-7} g	$5 \cdot 10^{-7}$ g
Précision ultime	$2 \cdot 10^{-7}$ g	10^{-6} g
Gammes de mesure	1 mg	5 mg
	10 mg	50 mg
	20 mg	100 mg
	100 mg	500 mg
	200 mg	1 g

Seul le tube gauche contenant l'échantillon sur support de verre (lamelle couvre objet), est chauffé au moyen d'un four vertical à régulation.

Les premiers essais ont porté, sur la mesure précise de la température.

Une deuxième série d'essais a pour but de réduire le bruit qui dépend principalement de la pression résiduelle et de la géométrie de l'échantillon.

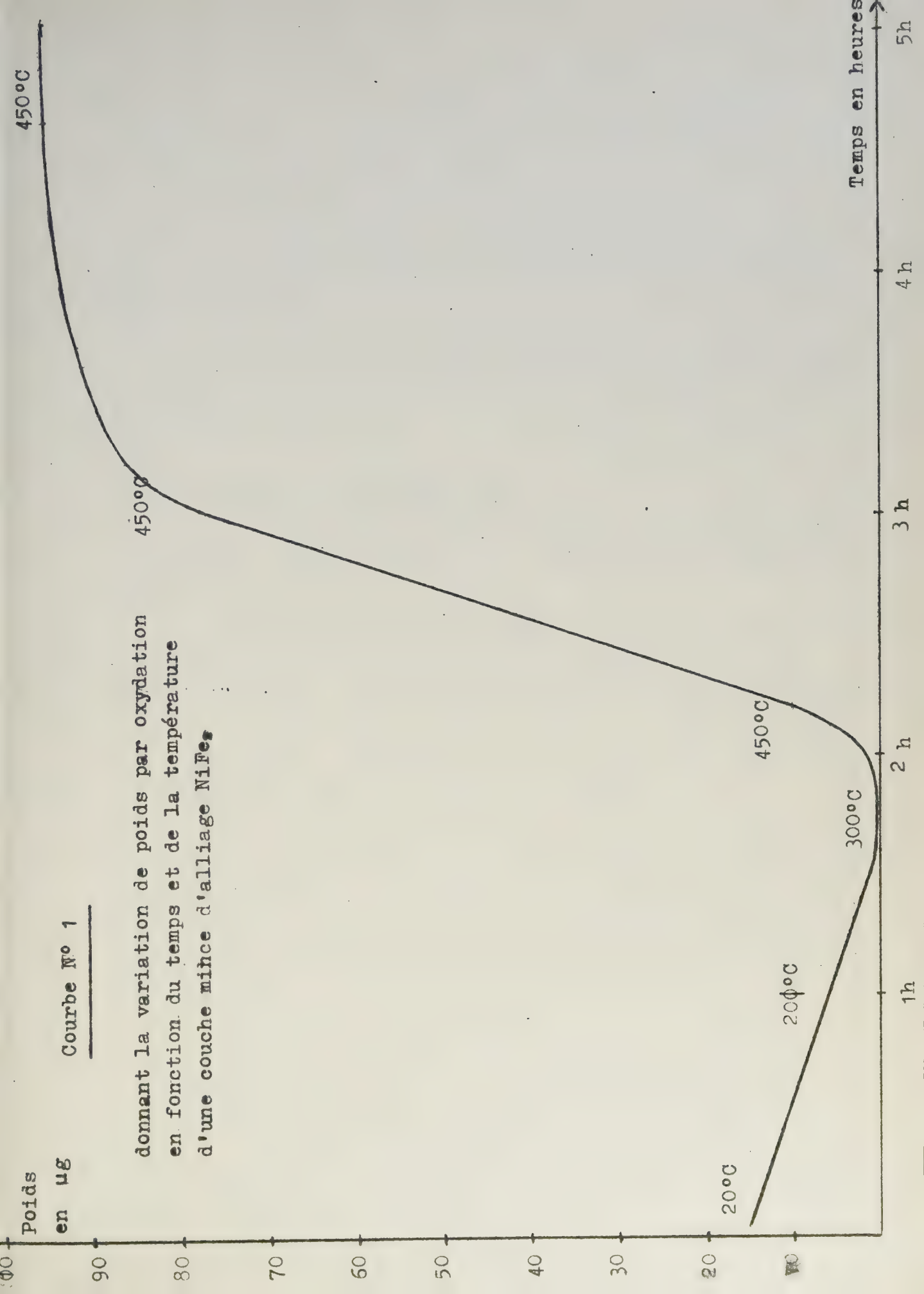
Dans un troisième temps une étude a permis d'évaluer la perte de poids de l'échantillon par dégazage.

Des mesures d'épaisseur par la méthode de TOLANSKY sur des échantillons témoins, avec le concours de M^r. Ch. BÉVIER, ont permis de déterminer la densité de la couche mince formée.

Résultats

La courbe 1 montre qu'après une perte de poids due au dégazage, la couche mince de composition NiFe_2 commence à s'oxyder à 300°C . A 450°C l'oxydation est complète en 3 h. comme l'indique sur la courbe le palier atteint après ce temps.

Dans le cas d'une couche métallique de $1000 \text{ \AA}$ d'épaisseur, la densité mesurée est $5,3 \text{ g/cm}^3$ et l'augmentation de poids observée de $95 \mu \text{ gr}$. Le bruit de l'enregistreur, dans cette mesure était de $2 \mu \text{ g}$ et la mesure est estimée à $\pm 4 \mu \text{ g}$.



L'augmentation de poids due à l'apport d'oxygène nécessaire à la formation du composé NiFe_2O_4 est théoriquement de 94,6 μg .

On peut donc dire en toute certitude que l'oxydation est certainement complète pour des couches minces de cette composition.

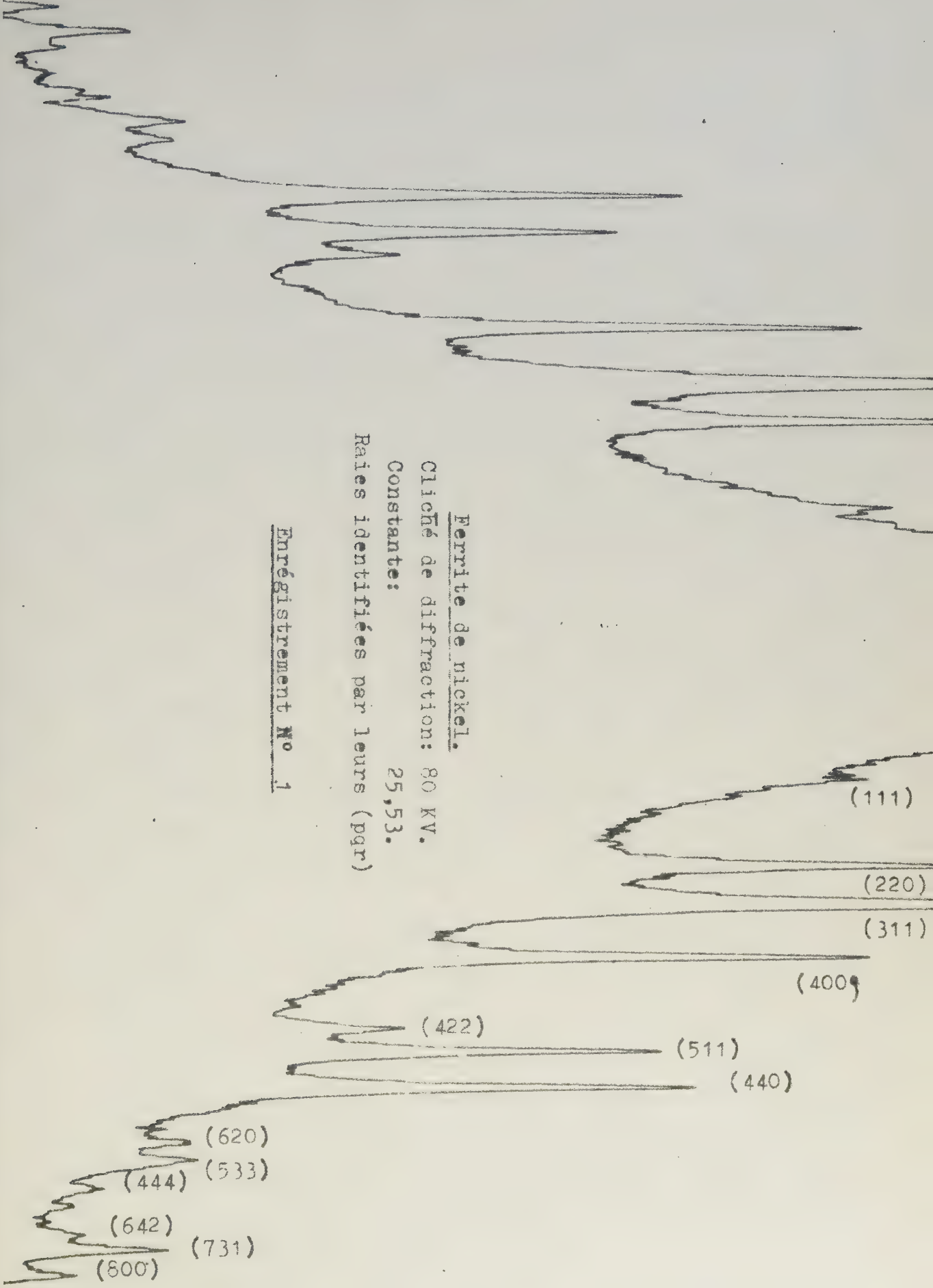
3) Etude Cristallographique.

L'étude au microscope électronique d'échantillons moins épais (400 Å) montre que le ferrite a été obtenu dans de bonnes conditions.

Ces résultats sont résumés par le cliché N°1, l'enregistrement N°1 et le tableau N°2 donnant la liste des raies observées comparativement à celles données aux Rayons X.

Dans ce cliché nous ne voyons pas apparaître de raies parasites. L'oxydation semble complète et aucune trace des oxydes Fe_2O_3 ou NiO n'est observée.

La préparation en couches minces du ferrite NiFe_2O_4 ne présente pas de difficulté. L'étude de l'oxydation des composants métalliques à l'aide d'une microbalance et l'examen en diffraction électronique de cette couche montre bien que le produit obtenu est conforme à la substance connue à l'état massif.



Ferrite de nickel.

Cliché de diffraction: 80 KV.

Constante: 25,53.

Raies identifiées par leurs (pqr)

Enregistrement No 1

Tableau II

d Å	I/I ₁	pqr	n	L $\frac{m}{m}$	d Å	I _{obs}	a Å
4,82	20	111	3	5,30	4,850	f	8,26
2,948	30	220	8	4,30	2,940	m	8,314
2,513	100	311	11	5,00	2,520	F	8,412
2,408	7	222	12				
2,085	25	400	16	6,12	2,084	m	8,336
1,9125	3	331	19				
1,7025	7	422	24	7,48	1,705	f	8,356
1,6051	30	511	27	7,95	1,604	m ⁻	8,339
1,4760	40	440	32	8,64	1,476	m ⁺	8,353
1,4100	1	531	34				
1,3187	5	620	40	9,66	1,322	f	8,360
1,2706	9	533	43	10	1,275	f	8,364
1,2573	3	622	44				
1,2036	5	444	48				
1,1676	<1	711	51				
1,1145	5	642	56				
1,0857	15	731	59	11,66	1,090	f ⁺	8,382
1,0424	5	800	64	12,16	1,049	f ⁻	8,390

Aux rayons X à l'état
massif on admet :

$$a = 8,339 \text{ Å}$$

Diffraction électronique :

$$\langle a \rangle = 8,35 \pm 0,02 \text{ Å}$$

$$\text{constante} = 25,53$$

II. - FERRITE DE ZINC

J'ai cherché à préparer le ferrite de zinc, bien que celui-ci soit normalement paramagnétique, comme travail préparatoire à l'élaboration du ferrite mixte de Nickel-Zinc.

La principale difficulté de préparation d'un ferrite à base de zinc réside dans la vaporisation de ce produit. On ne peut pas en effet le condenser aisément sur un support amorphe tel que la silice sans utiliser de forts taux d'évaporation. Le zinc subit un phénomène de réévaporation à partir du substrat- LANGMUIR (15) - et il m'était très difficile d'obtenir un taux d'évaporation bien déterminé.

Il aurait pu être possible de refroidir le support pour être nettement en-dessous de la température de cristallisation du zinc que MURBACH et WILMANN (16) donnent inférieure à 20°C, mais à cette température le fer subit des tensions internes et son adhérence sur le substrat est mauvaise, sa température de recristallisation d'après les mêmes auteurs étant de l'ordre de 400°C, la différence est donc trop importante.

Par contre la présence d'une monocouche d'un métal à haute tension de vapeur joue le rôle de noyau de condensation.

La couche de zinc évaporée sur cette monocouche devient plus uniforme et le taux d'évaporation peut être aisément contrôlé. J'ai donc vaporisé sur le substrat une légère quantité de fer avant d'évaporer simultanément les deux métaux.

La masse de zinc déposée sur le substrat est difficile à prédéterminer; en effet l'atome de zinc, à la température d'ébullition, a un libre parcours moyen petit et de très nombreuses collisions se produisent avant l'arrivée sur le substrat, d'autre part le phénomène de réévaporation se produit aussi à partir de la cloche en pyrex limitant l'enceinte. Il devient donc très difficile de localiser la source d'évaporation.

De plus le zinc ne mouille pas les métaux réfractaires du type tantale et a une tendance fâcheuse à s'échapper du creuset. Aussi ai-je dû utiliser un creuset en tantale en forme de fourreau emprisonnant le métal à évaporer et percé d'un trou de l'ordre de $1\frac{1}{4}$ mm.

Ceci me permet d'autre part de mieux localiser la source.

Il était inutile d'espérer, par un recuit, homogénéiser la couche mince métallique. Celle-ci se décolle par évaporation du Zinc vers 200°C sous vide. Fort heureusement la considération du diagramme d'équilibre N°2 pour le système Fer-Zinc fait apparaître une miscibilité acceptable pour la composition Fe_2Zn .

Résultats

Après une série d'expériences on peut dire qu'à condition d'admettre au départ un excès de zinc, la composition du mélange métallique est prévisible et reproductible. J'ai fait appel à la fluorescence X pour contrôler cette composition.

La masse de zinc déposée sur le substrat est difficile à prédéterminer; en effet l'atome de zinc, à la température d'ébullition, a un libre parcours moyen petit et de très nombreuses collisions se produisent avant l'arrivée sur le substrat, d'autre part le phénomène de réévaporation se produit aussi à partir de la cloche en pyrex limitant l'enceinte. Il devient donc très difficile de localiser la source d'évaporation.

De plus le zinc ne mouille pas les métaux réfractaires du type tantale et a une tendance fâcheuse à s'échapper du creuset. Aussi ai-je dû utiliser un creuset en tantale en forme de fourreau emprisonnant le métal à évaporer et percé d'un trou de l'ordre de $1\frac{1}{2}$ mm.

Ceci me permet d'autre part de mieux localiser la source.

Il était inutile d'espérer, par un recuit, homogénéiser la couche mince métallique. Celle-ci se décolle par évaporation du Zinc vers 200°C sous vide. Fort heureusement la considération du diagramme d'équilibre N°2 pour le système Fer-Zinc fait apparaître une miscibilité acceptable pour la composition Fe_2Zn .

Résultats

Après une série d'expériences on peut dire qu'à condition d'admettre au départ un excès de zinc, la composition du mélange métallique est prévisible et reproductible. J'ai fait appel à la fluorescence X pour contrôler cette composition.

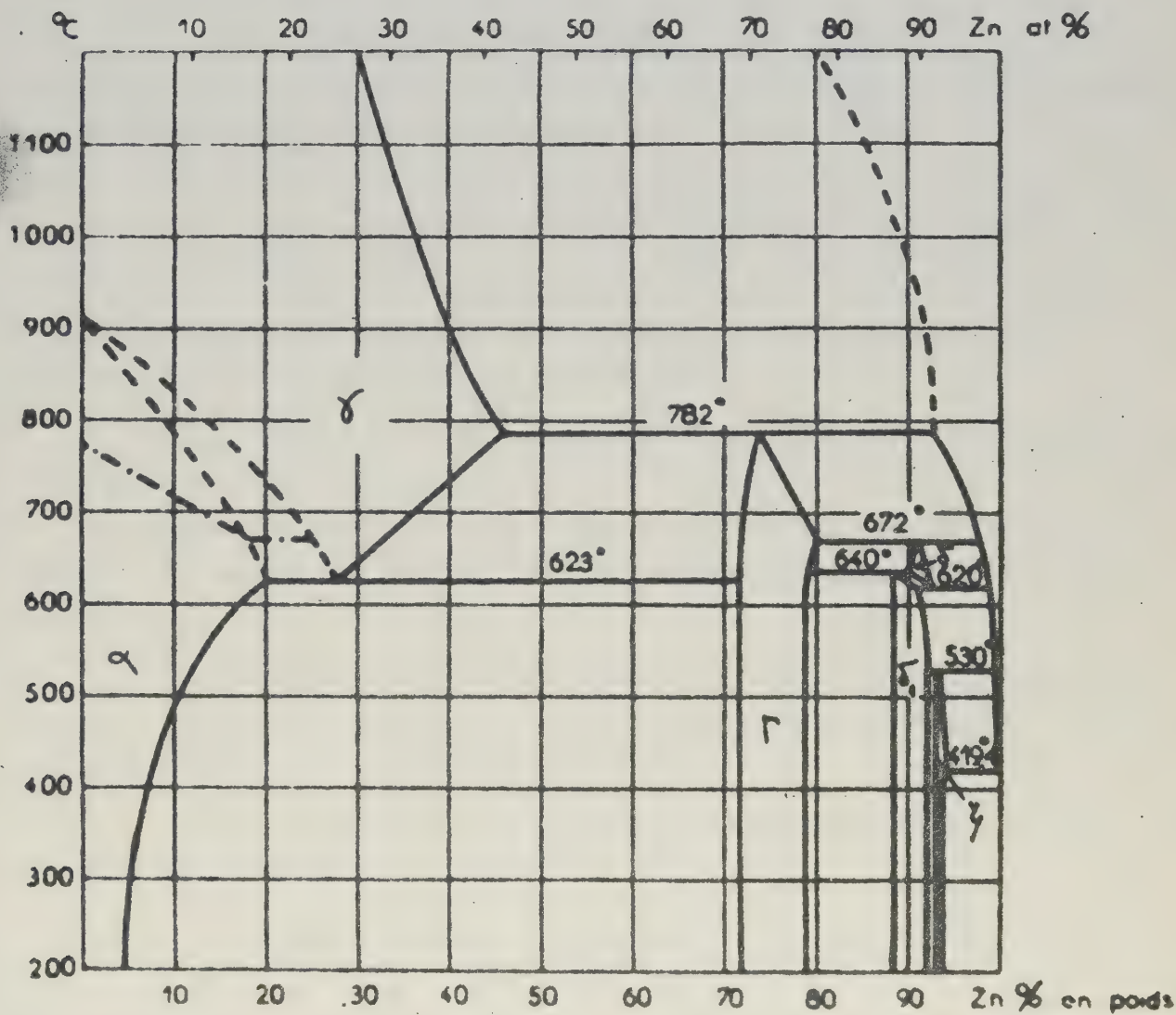


Diagramme d'état du système Zn-Fe

Diagramme N° 2

Les éléments à doser étant très voisins, j'ai, en première approximation, supposé que l'intensité de leurs rayonnements K_{α} ou K_{β} était identique. .

L'enregistrement de Fluorescence X du spectre N° 1 montre que, dans l'hypothèse recherchée d'une composition $ZnFe_2$, on trouve, en ne considérant que la hauteur des pics des rayonnements K_{β} du Fer et du Zinc, une proportion très proche de la composition recherchée.

L'oxydation est complète dans les mêmes conditions que pour le ferrite de Nickel. On aurait pu craindre une volatilisation du zinc, mais les enregistrements de fluorescence X après oxydation ne montrent aucun changement notable.

Le dépouillement du cliché de diffraction, comme le montre l'enregistrement N°2, fait apparaître toutes les raies caractéristiques du ferrite de zinc.

Il n'apparaît pas de raies attribuables à un excès de fer ou de zinc.

Ce dépouillement est résumé dans le tableau N° III

La préparation en couche mince du ferrite $ZnFe_2O_4$ présente les difficultés de la vaporisation du zinc.

L'étude de la composition par fluorescence X et l'examen en diffraction électronique de cette couche montrent que ces difficultés ne sont pas insurmontables et que la substance obtenue est conforme au produit connu à l'état massif.

Imp./sec.

Fe K α

Spectre de fluorescence X
de la couche mince métal-
lique de composition:



Tube à anticathode Au
Cristal analyseur: LiF.

Zn K α

Spectre N° 1

Fe K β

Au K α

Zn K β

Cu K α

58

57

56

55

54

53

52

43

42

41

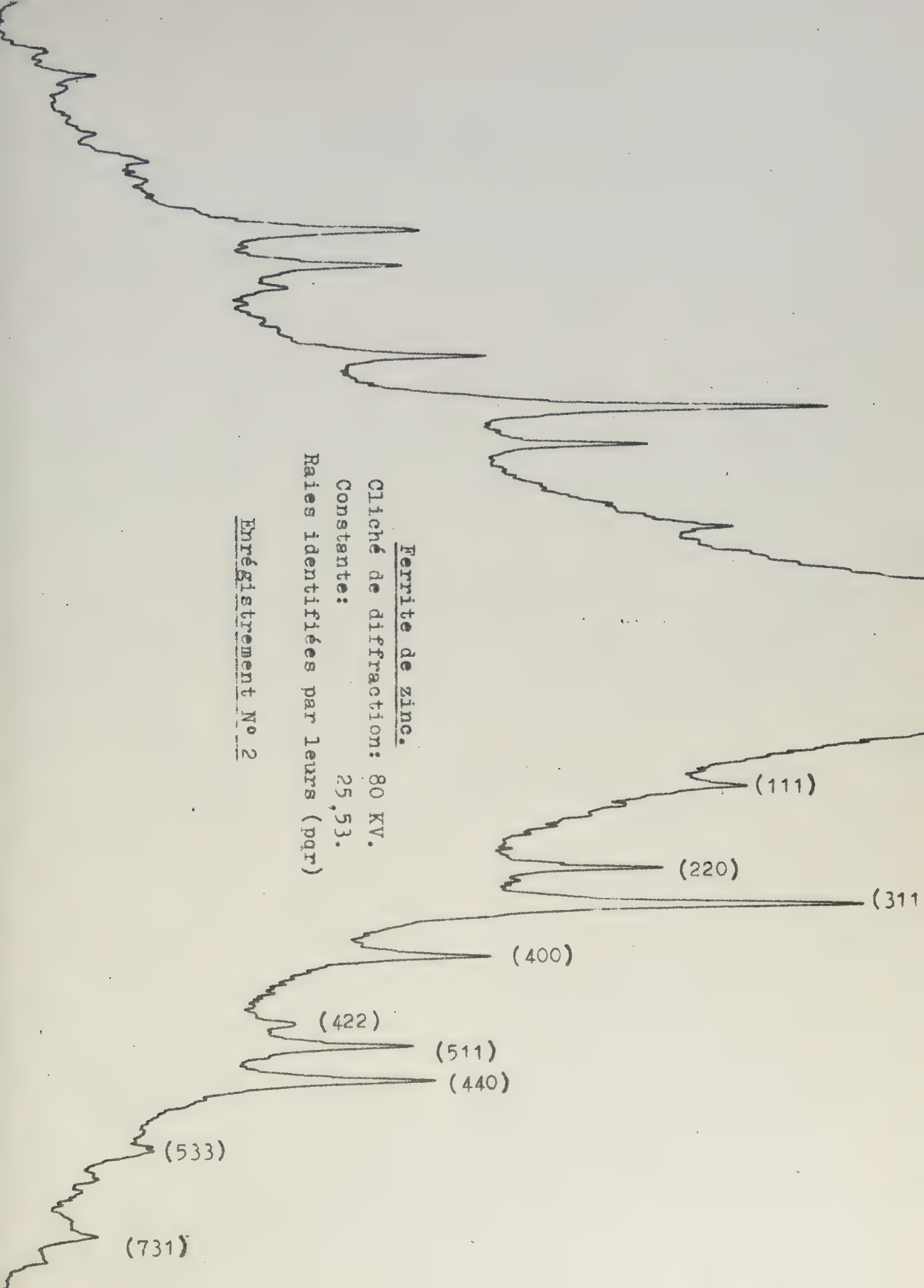
40

39

38

37

36



Ferrite de zinc.

Cliché de diffraction: 80 KV.

Constante: 25,53.

Raies identifiées par leurs (pqr)

Enregistrement No 2

Tableau III

d Å	I/I ₁	pqr	n	L _{m/m}	d Å	I _{obs}	a Å
4,85	20	111	3	5,24	4,883	m ⁻	8,456
2,99	50	220	8	8,54	2,990	m ⁺	8,457
2,54	100	311	11	10,04	2,543	F	8,635
2,43	10	222	12				
2,10	40	400	16	12,11	2,1086	m	8,434
		331	19				
1,72	40	422	14	14,8	1,7253	f	8,452
1,62	70	511	27	15,72	1,6243	m	8,440
1,49	80	440	32	17,12	1,4915	m ⁺	8,437
		531	34				
1,33	20	620	40				
1,28	40	533	43	19,82	1,287	f	8,444
1,27	10	622	44				
1,21		444	48				
		711	51				
1,12	30	642	56				
1,09	50	731	59	23,25	1,0982	f ⁺	8,435
1,05	30	800	64				

Valeur donnée par les
rayons X sur un échan-
tillon massif

$$a = 8,43 \text{ Å}$$

Valeurs mesurées sur une cou-
che mince par diffraction électr.

$$\langle a \rangle = 8,443 \pm 0,02 \text{ Å}$$

$$\text{constante} = 25,53$$

A part la valeur du paramètre le cliché est semblable à
celui de Ni Fe₂ O₄

III. - FERRITE MIXTE DE NICKEL ET DE ZINC

J'ai cherché à préparer le ferrite mixte de Nickel-Zinc de composition



Ne disposant pas de trois sources, l'évaporation de l'alliage de composition $\text{Ni}_{0,5} \text{Fe}_2$ a été effectuée dans un seul creuset de zircone frittée. Le nickel et le fer étant très voisins, ils se comportent de façon presque identique lors de la volatilisation.

Le zinc a été évaporé suivant les principes énoncés dans le chapitre précédent.

Le ferrite mixte de Nickel peut être cristallographiquement considéré comme ayant la distribution ionique donnée par la formule



Le ferrite de zinc est normal, celui de Nickel complètement inversé.

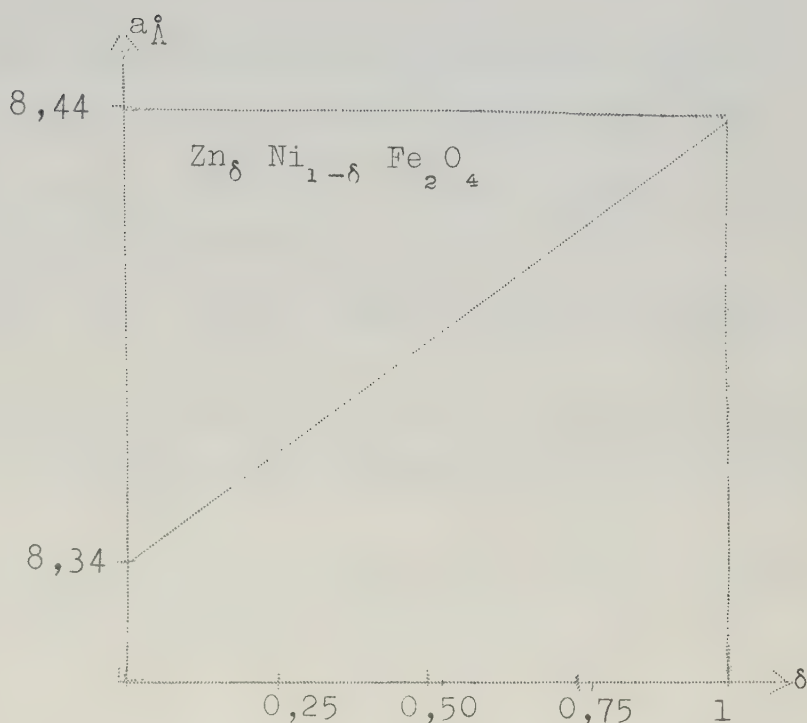
G. GUILLAUD (17) a montré dans ce cas que le paramètre cristallin du ferrite mixte pouvait s'obtenir avec une bonne approximation par une interpolation linéaire des paramètres de ferrites simples.

Le ferrite de Nickel a un paramètre de 8,339 Å.

Le ferrite de Zinc a un paramètre de 8,443 Å

on peut tracer la droite donnant δ de la formule précédente en fonction du paramètre du ferrite mixte.

Je me suis attaché à déterminer avec précision le paramètre cristallin du ferrite préparé pour en déduire sa composition.



Cette détermination, par diffraction électronique, est toutefois moins précise qu'au moyen des Rayons X.

Pour déterminer la constante de l'appareil, constante fonction de la longueur d'onde utilisée et de la position de l'objet par rapport à l'écran, j'ai utilisé comme étalon de l'étain et en particulier les réflexions (200) et (101).

Cet étalon a été placé sur la même grille porte-objet que le ferrite à étudier en opérant ainsi: la grille porte objet, recouverte de collodion est ensuite recouverte sur sa moitié par la préparation de ferrite suivant la technique habituelle.

Cette grille est remplacée sous vide afin de vaporiser de l'étain sur son autre moitié à l'aide d'un cache.

Des clichés de diffraction des deux plages intéressantes sont pris successivement.

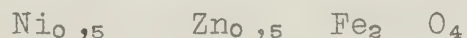
Ces clichés sont ensuite dépouillés au densitomètre.

Par cette méthode on peut affirmer que la constante est déterminée à 0,05% près et le paramètre "a" du réseau à 0,1%.

Cette précision dépend naturellement de la qualité de la préparation et de la finesse des raies.

Résultats

Résumons ici les résultats de 2 expériences dans lesquelles la composition recherchée était



Le paramètre cristallin théorique devrait être :

$$a = 8,391 \text{ \AA}$$

La composition finale est assez proche de la prévision.

En effet le paramètre trouvé par diffraction électronique est

$$a = 8,385 \pm 0,008 \text{ \AA}$$

D'après la courbe donnée précédemment on voit que les préparations ont une composition voisine de



Mais l'erreur relative de 0,1% sur le paramètre entraîne une erreur relative de 20% sur la proportion en zinc.

Il faut remarquer que le dépouillement des clichés de diffraction fait apparaître une similitude entre les diagrammes du ferrite mixte et la magnétite Fe_3O_4 qui, de même structure, a un paramètre de 8.3963 Å.

Le tableau IV résume les valeurs comparées des différentes raies de diffraction des enregistrements N°3 et 4 et de la magnétite.

L'analyse de ces valeurs fait éliminer la possibilité d'un excès de fer sous forme de Fe_3O_4 dans la couche mince.

En effet la raie (422) de la magnétite d'une intensité relative de 60 en Rayons X n'apparaît pas sur le cliché. La raie correspondante pour le ferrite de Nickel a une intensité de 7 et il paraît normal qu'on ne l'analyse pas dans l'un des deux clichés.

Le réflexion (440) semble présenter dans les deux clichés une intensité plus forte que celle indiquée pour le cliché de poudre du ferrite de Nickel.

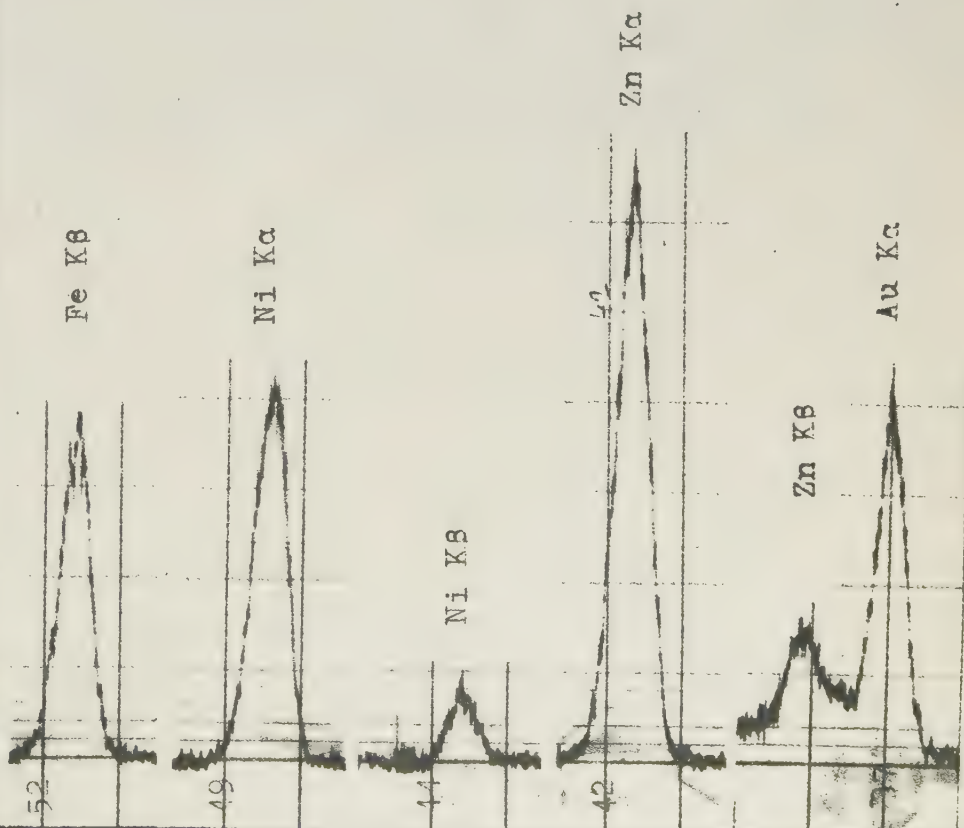
Une analyse en fluorescence X après oxydation n'a pas fait apparaître un excédent de fer mais au contraire, si l'on se contente seulement de la hauteur des pics, la composition semble être dans les normes des résultats trouvés par diffraction.



Spectre de fluorescence X
du ferrite mixte
de nickel-zinc.

Tube à anticathode Or
Cristal analyseur: Li.F.

Spectre N° 2



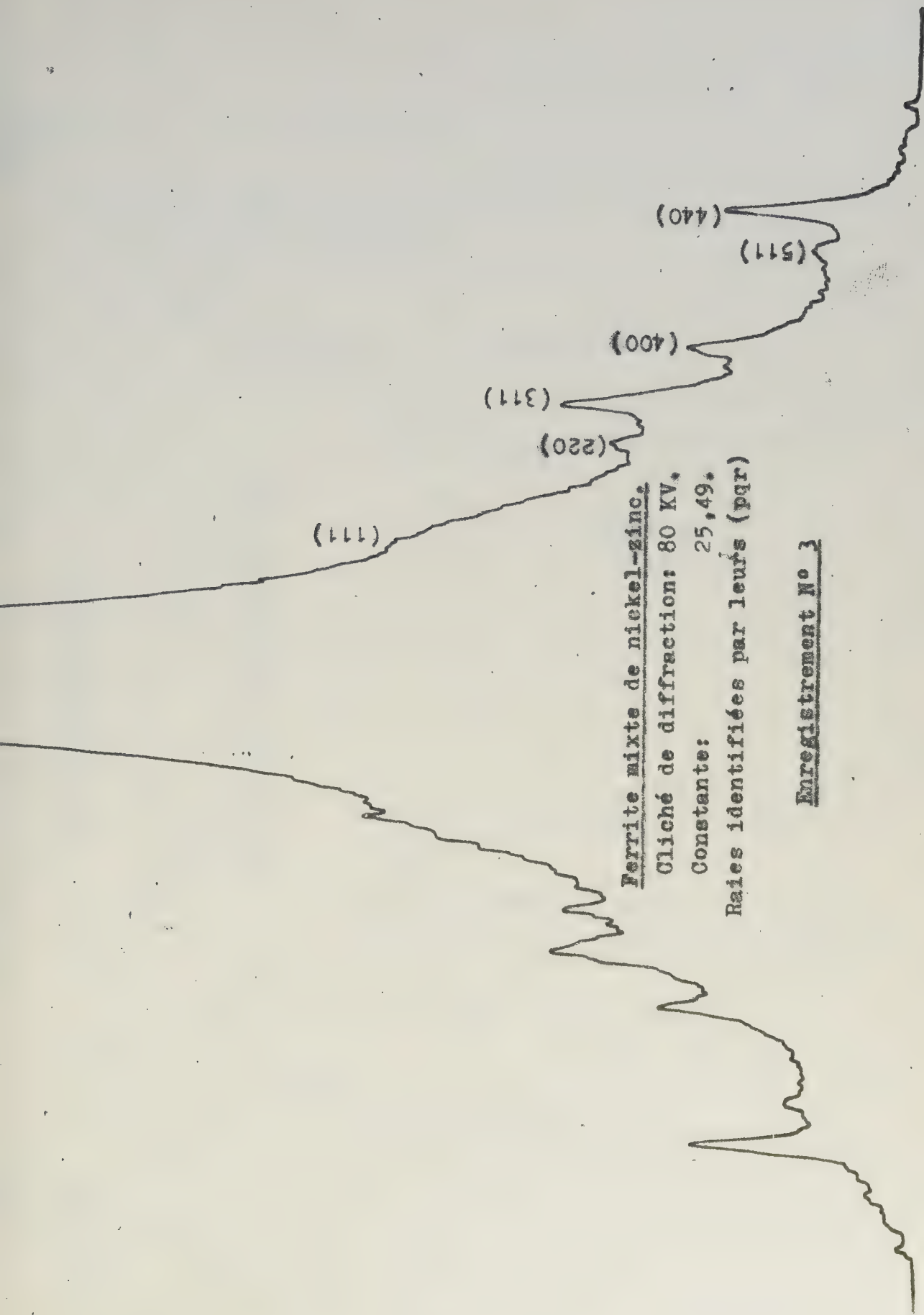
Cet enregistrement représenté par le spectre N°2 a été tronqué des parties inutiles de manière à ce qu'il apparaisse sur une seule page dans ce texte.

Conclusions

La principale difficulté dans la préparation d'un ferrite mixte de nickel et de zinc réside dans la connaissance de la composition exacte du composé obtenu.

La méthode employée pour déterminer cette composition ne permet pas de réduire beaucoup l'incertitude. Une analyse par fluorescence X aurait sans doute donné des résultats plus précis, mais elle nécessitait un très long travail d'étalonnage que je n'ai pas pu entreprendre.

L'examen par diffraction électronique montre l'existence d'un ferrite mixte, complètement oxydé, sans excès de fer, mais dont la composition ne peut être déterminée avec précision.



Ferrite mixte de nickel-zinc.

Cliché de diffraction: 80 KV.

Constante: 25,49.

Raies identifiées par leurs (pqr)

Enregistrement No 3

Ferrite mixte de nickel-zinc
Cliché de diffraction 80 KV.
Constante: 25,46.
Raies identifiées par leurs (pqr)

Enregistrement No 4.

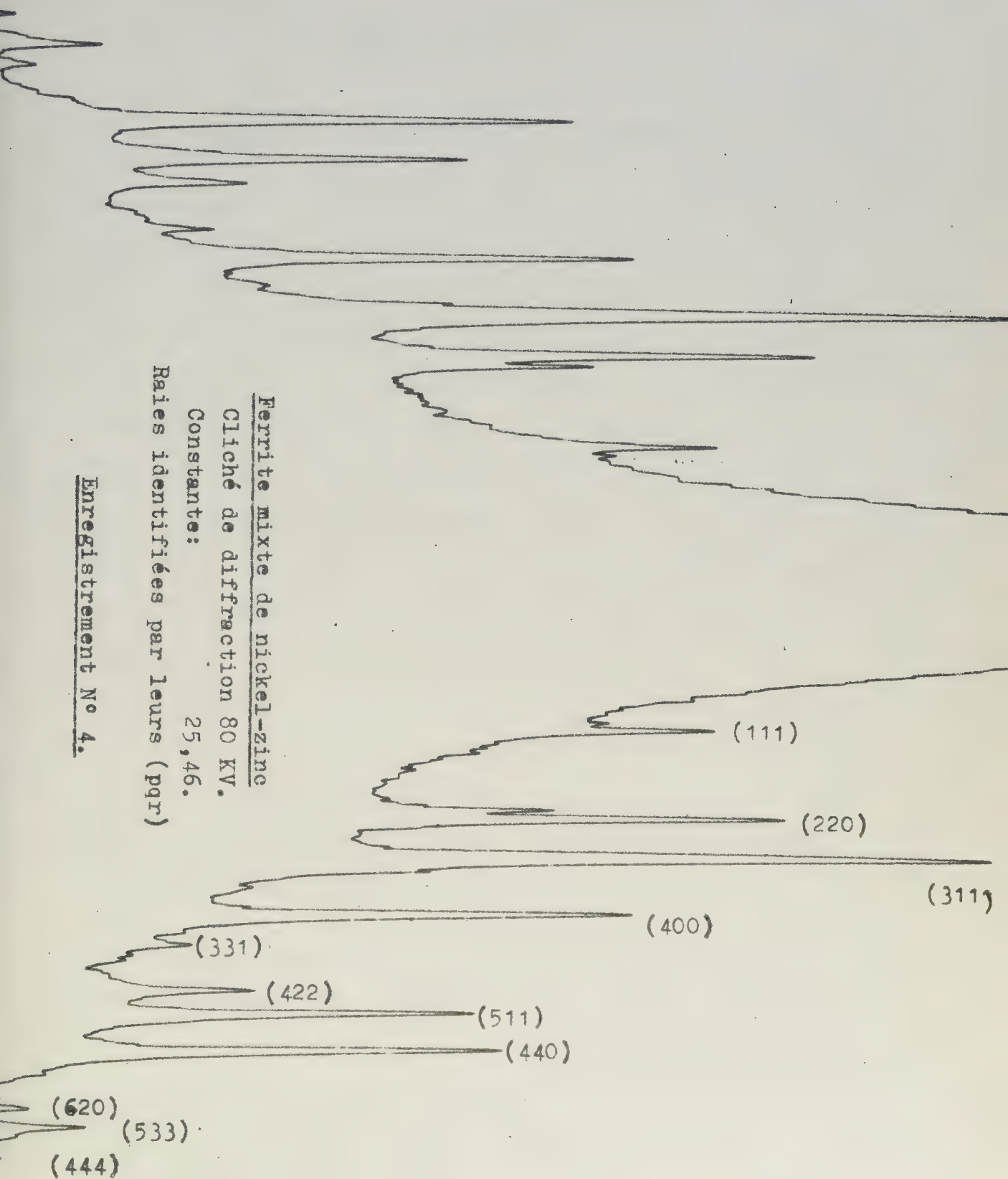


Tableau IV

						Ferrite mixte			
		Fe ³ O ₄		Ni Fe ₂ O ₄		Cliché 3		Cliché 4	
pqr	n	d Å	I/I ₁	d Å	I ₃ /I ₁	d Å	I _{obs}	d Å	I _{obs}
111	3	4,85	40	4,82	20	4,890	m ⁻	4,831	m
220	8	2,966	70	2,948	30	2,977	m ⁻	2,960	m
311	11	2,530	100	2,513	100	2,528	F	2,527	F
222	12	2,419	10	2,408	7				
400	16	2,096	70	2,085	25	2,096	m	2,095	m ⁺
331	19			1,9125	3			1,928	f ⁻
422	24	1,712	60	1,7025	7			1,706	f ⁺
511	27	1,614	85	1,6051	30	1,617	f ⁺	1,611	m
440	32	1,483	85	1,4760	40	1,477	m ⁺⁺	1,483	m ⁺
531	34			1,4100	1				
620	40	1,327	20	1,3187	5			1,328	f
533	43	1,279	30	1,2706	9			1,279	f
622	44	1,264	10	1,2573	3				
444	48	1,2112	20	1,2036				1,210	f
711	51			1,1676	<1				

Valeur donnée par Rayons X
sur des échantillons massifs

Valeurs mesurées par
diffraction électronique
sur des couches
minces

IV - FERRITE DE MANGANESE

Le ferrite de Manganèse étudié notamment à l'état massif par HASTINGS (12) et par HANISSON (14) présente une distribution symbolisée par la formule



De structure cubique (F d 3 m) ce ferrite a un paramètre de 8,50 Å.

Le manganèse est un métal à basse température d'évaporation, sa tension de vapeur à 1200°C est de $4,76 \cdot 10^{-1}$ torr alors que celle du fer, pour la même température, est de $1,12 \cdot 10^{-4}$ torr. Aussi ai-je employé un creuset en tantale de type nacelle.

La principale difficulté rencontrée dans la préparation de ce ferrite réside dans le réglage du taux d'évaporation du manganèse pour obtenir l'alliage et la bonne composition.

Afin de maintenir le taux d'évaporation du manganèse, j'ai procédé à une série d'essais préliminaires.

Remarquons que le diagramme d'état N°3 du système Fe-Mn est assez semblable à celui du système Fe-Ni et qu'il montre pour la composition $\text{Fe}_2 \text{ Mn}$ la présence dans l'alliage des phases α et β

Afin d'homogénéiser l'alliage par diffusion à l'état solide j'ai procédé à un recuit sous vide de 3 heures à 450°C.

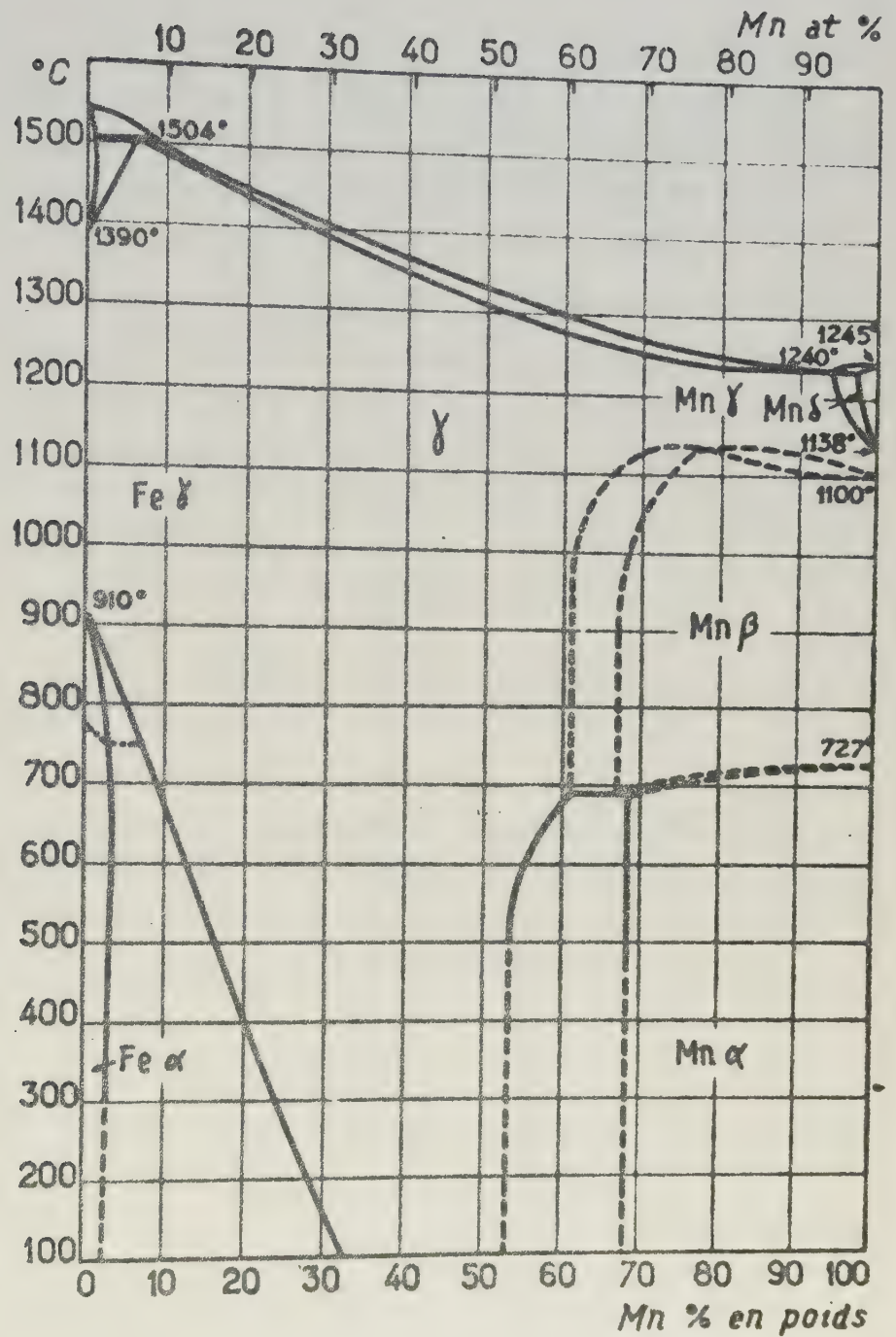


Diagramme d'état du système Mn-Fe

L'oxydation de cette couche mince est complète dans les mêmes conditions que pour l'alliage Fe_2Ni et l'étude par diffraction électronique en haute résolution montre l'existence du ferrite $\text{Mn Fe}_2\text{O}_4$ sur toute la préparation.

Le tableau N° V résume les résultats obtenus par diffraction électronique comparativement à ceux connus par diffraction des Rayons X sur échantillons massifs. Dans ce tableau on remarque que la raie de diffraction des plans (440) présente, comme pour les ferrites précédents, une intensité anormalement forte.

La préparation du ferrite $\text{Mn Fe}_2\text{O}_4$ ne présente pas de difficultés majeures et l'examen en diffraction électronique montre que la structure de la couche mince formée est identique à celle connue à l'état massif.

Enregistrement No 5

Ferrite de manganèse

Cliché de diffraction:

80 KV.

Constante: 26,00

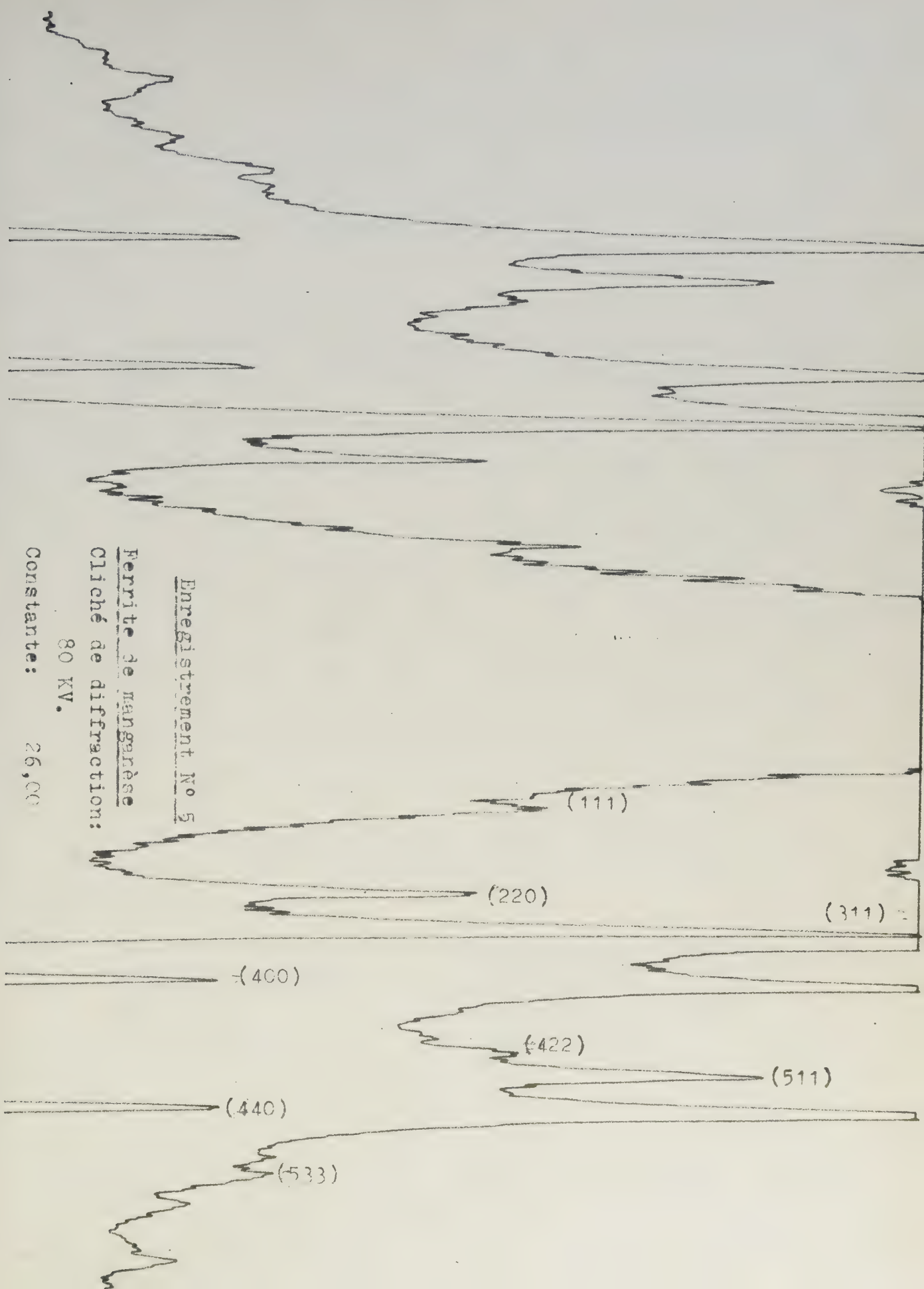


Tableau V

pqr	n	d	I/I_1	L	d Å	I _{obs}
111	3	4,906	30	52	5,00	m
220	8	3,005	35	86	3,02	m
311	11	2,563	100	101,3	2,563	F
222	12	2,450	11			
400	16	2,124	25	122,9	2,123	m
422	24	1,734	20	150	1,735	f
333	27	1,635	35	159	1,635	m
440	32	1,503	40	173,8	1,500	F ⁻

Valeurs données par
les rayons X sur
un échantillon mas-
sif

$$a = 8,499 \text{ Å}$$

Valeurs mesurées par dif-
fraction électronique sur
une couche mince

$$\langle a \rangle = 8,50 \pm 0,02 \text{ Å}$$

$$\text{constante} = 26,00$$

V . - CONCLUSIONS

Le succès de la préparation de ferrites en couches minces par évaporation sous vide réside dans la possibilité de former en couche mince "l'alliage" de composition MeFe_2 .

La considération du diagramme d'état du système Me-Fe devient alors très importante.

Ainsi les travaux que j'ai entrepris pour la fabrication du ferrite CuFe_2O_4 n'ont pas conduit à des résultats probants ; on sait en effet que le fer et le cuivre ne sont pratiquement pas miscibles. Le chauffage pendant l'oxydation provoque en outre une migration néfaste des atomes qui détruit l'homogénéité de la couche.

La maîtrise de l'évaporation thermique des composants métalliques est aussi un point important pour la réussite ; elle conditionne la composition du ferrite et la reproductibilité.

Par contre l'oxydation par chauffage de " l'alliage métallique" MeFe_2 à l'air ambiant ne semble pas entraîner de problèmes majeurs.

J'ai ainsi préparé les ferrites de Nickel, de zinc, de manganèse et un ferrite mixte de nickel et de zinc.

Dans le cas du ferrite de Nickel dont les composants métalliques sont très voisins, cette préparation ne pose pas de difficultés, alors que, comme je viens de le dire,

la préparation d'un ferrite de cuivre est rendue très difficile du fait que les composants métalliques ne forment pas d'alliage.

En résumé on peut affirmer que dans la préparation de ferrites de type MeFe_2O_4 par vaporisation sous vide suivie d'une oxydation, les difficultés augmentent à mesure que la miscibilité des composants métalliques dans la composition MeFe_2 diminue.

CHAPITRE V

PROPRIETES MAGNETIQUES DES FERRITES PREPARES PAR EVAPORATION

L'étude des propriétés magnétiques des ferrites en couche mince que j'ai préparés, n'a pas, dans tous les cas, donné des résultats prometteurs.

Je n'ai en effet obtenu des cycles d'hystérésis normaux que pour le ferrite de Nickel, les autres ferrites préparés présentant des propriétés magnétiques évidentes, mais ne permettant pas de tracer les cycles habituellement rencontrés avec les produits magnétiques.

Ce présent chapitre résumera les résultats observés sur le ferrite de Nickel, comparativement à ceux déjà observés par d'autres chercheurs.

I. - FERRITE DE NICKEL

Les ferrites de nickel que j'ai préparés ont une épaisseur de l'ordre de $4000\text{\AA}$. Ils ont été oxydés à 600°C pendant 5 heures, leurs cycles d'hystérésis ont été tracés au moyen de l'appareillage décrit dans le chapitre II et présentent une forme rectangulaire comme on peut le remarquer sur les cycles N°1 et N°2.

Si la valeur de l'induction rémanente et la valeur de l'induction à saturation ne sont pas accessibles par la méthode employée on peut toutefois déterminer le rapport de ces deux grandeurs.

Il se situe toujours autour de 0,65.

De plus on peut remarquer que le champ coercitif de ces ferrites est de l'ordre de 75 oersteds.

Par cette étude du ferrite de Nickel NiFe_2O_4 on peut affirmer que, pour une préparation identique:

- le champ coercitif augmente quand l'épaisseur diminue.
- de même, le champ rémanent augmente quand l'épaisseur diminue.

Ces résultats confirment les travaux effectués par FRANCOMBE (6) et ses collaborateurs.

En effet, malgré un mode de préparation un peu différent, le ferrite de nickel étant préparé par pulvérisation cathodique de l'alliage métallique, suivie d'une oxydation à chaud, il observe les résultats suivants :

Cycle d'hystérésis N° 1

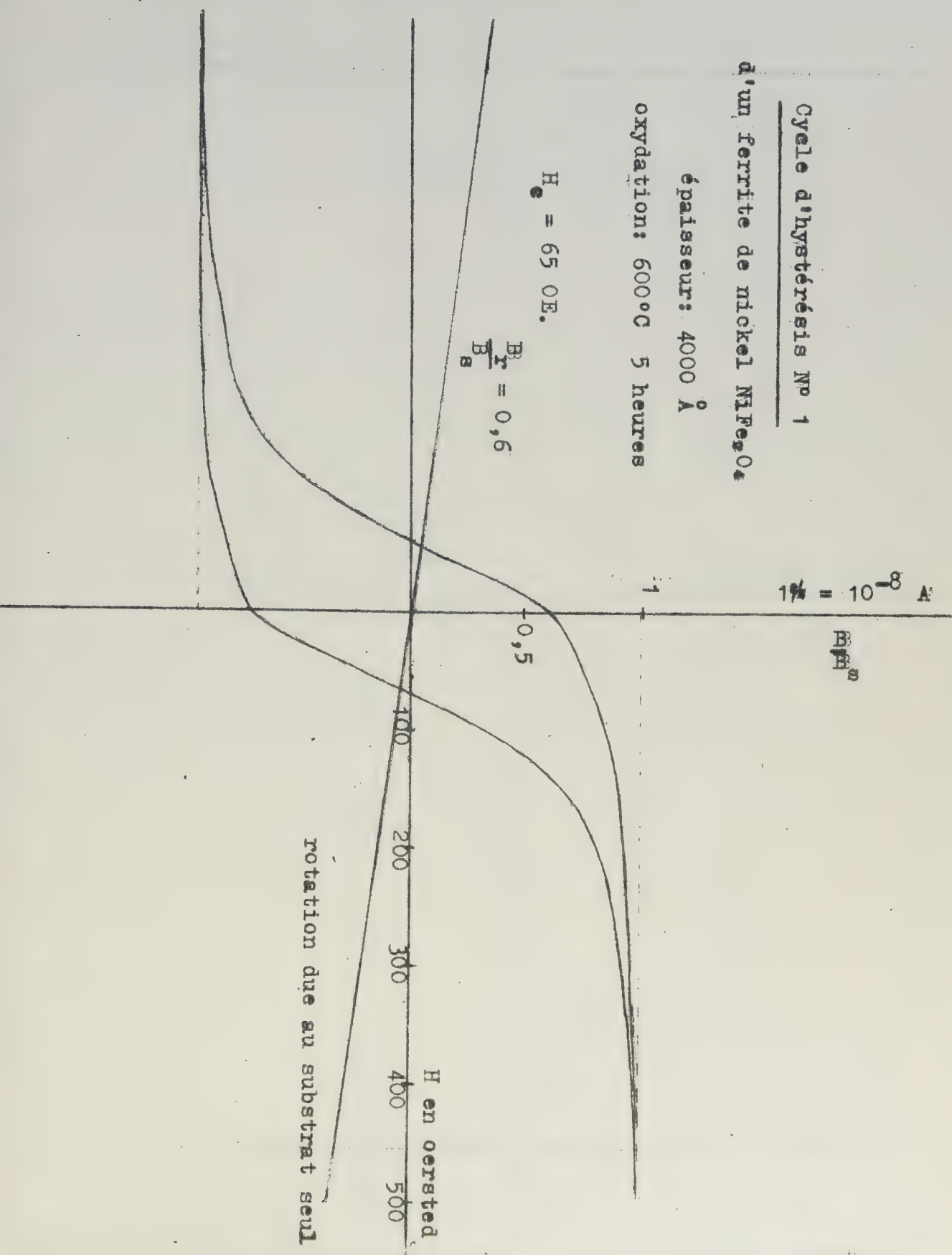
d'un ferrite de nickel NiFe_2O_4

épaisseur: 4000 Å

oxydation: 600°C 5 heures

$H_e = 65 \text{ OE.}$

$$\frac{B_r}{B_s} = 0,6$$



Cycle d'hystérésis No 2

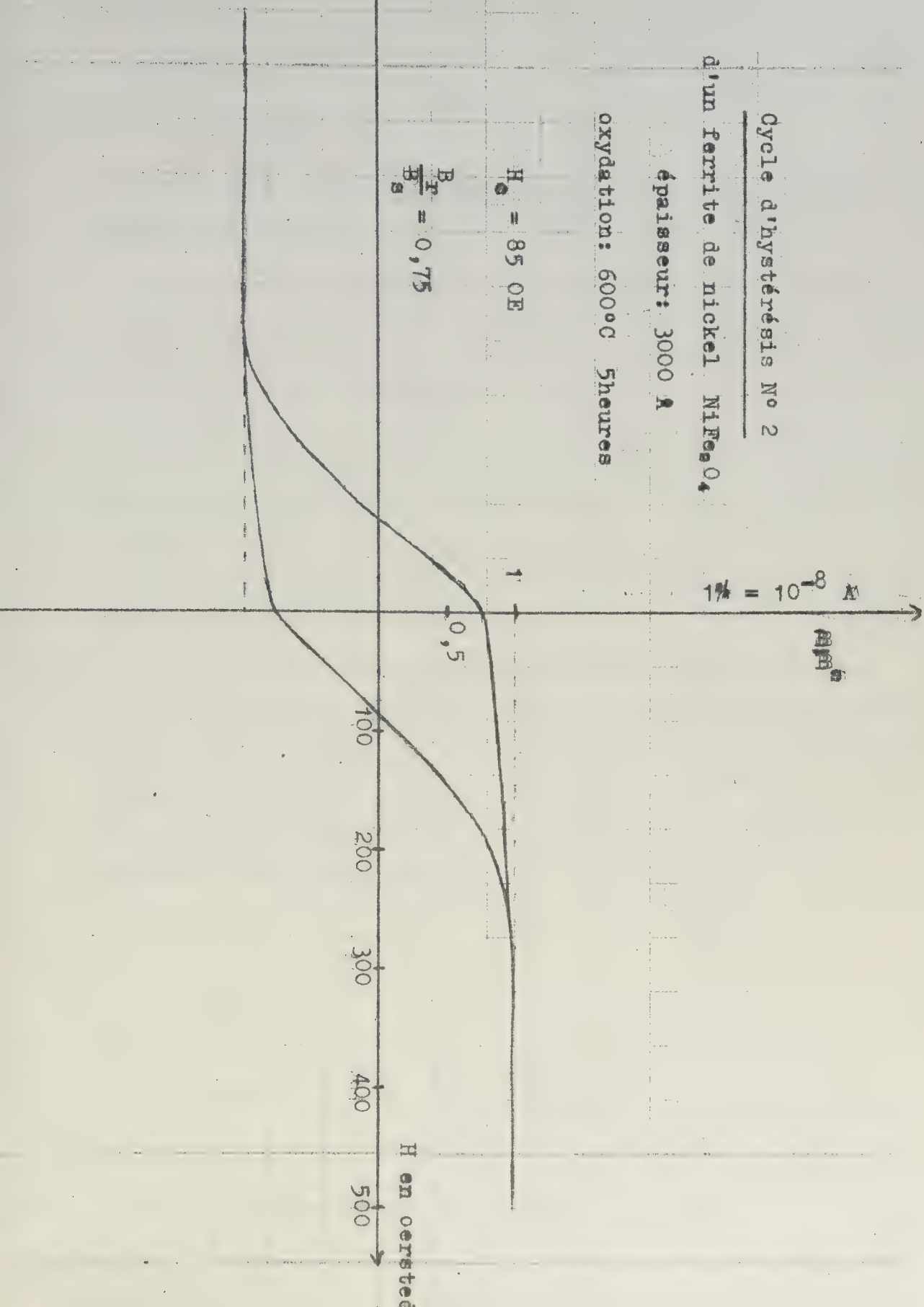
d'un ferrite de nickel NiFe_2O_4

épaisseur: 3000 Å

oxydation: 600°C 5heures

$$H_0 = 85 \text{ OE}$$

$$\frac{B_r}{B_s} = 0,75$$



- L'oxydation paraît complète après un traitement de l'alliage de composition NiFe_2 de 3 heures à 600°C .

- Les propriétés magnétiques ne varient plus après une oxydation de 8 heures. D'autre part la tenue mécanique du ferrite sur son substrat est meilleure avec un chauffage prolongé à haute température.

- Les ferrites de Nickel qu'il a ainsi préparés présentent un champ coercitif augmentant quand l'épaisseur diminue. Une couche de $8000\text{\AA}$ a un champ coercitif de 40 oe, celui d'une couche de $1000\text{\AA}$ étant de 110 oe.

- La température d'oxydation influe peu sur la valeur du champ coercitif au-dessus de 700°C .

On peut remarquer que ces résultats sont très conformes à ce que j'ai pu observer et que, malgré un mode de préparation différent, les ferrites de nickel obtenus soit par évaporation thermique des composants métalliques, soit par pulvérisation cathodique de l'alliage, suivies chaque fois d'une oxydation de l'alliage en couche mince, présentent des propriétés identiques.

II. - AUTRES FERRITES PREPARES

Le ferrite mixte de Nickel-zinc, le ferrite de Manganèse, n'ont pas donné de cycles d'hystérésis caractéristiques.

Je n'ai en effet obtenu, avec la cellule de mesure par effet FARADAY décrite dans le chapitre II, que des courbes du type de celles représentées par le cycle N°3.

Ceci semblerait indiquer que les échantillons de ferrite épais que j'ai préparés ne sont pas magnétiquement isotrope.

L'aimantation de ces échantillons ne semble donc pas réversible et il n'apparaît pas possible, avec un champ de 1000 gauss, de saturer la couche.

Toutefois ces échantillons, placés dans des champs très forts, présentent des phénomènes magnétiques caractéristiques.

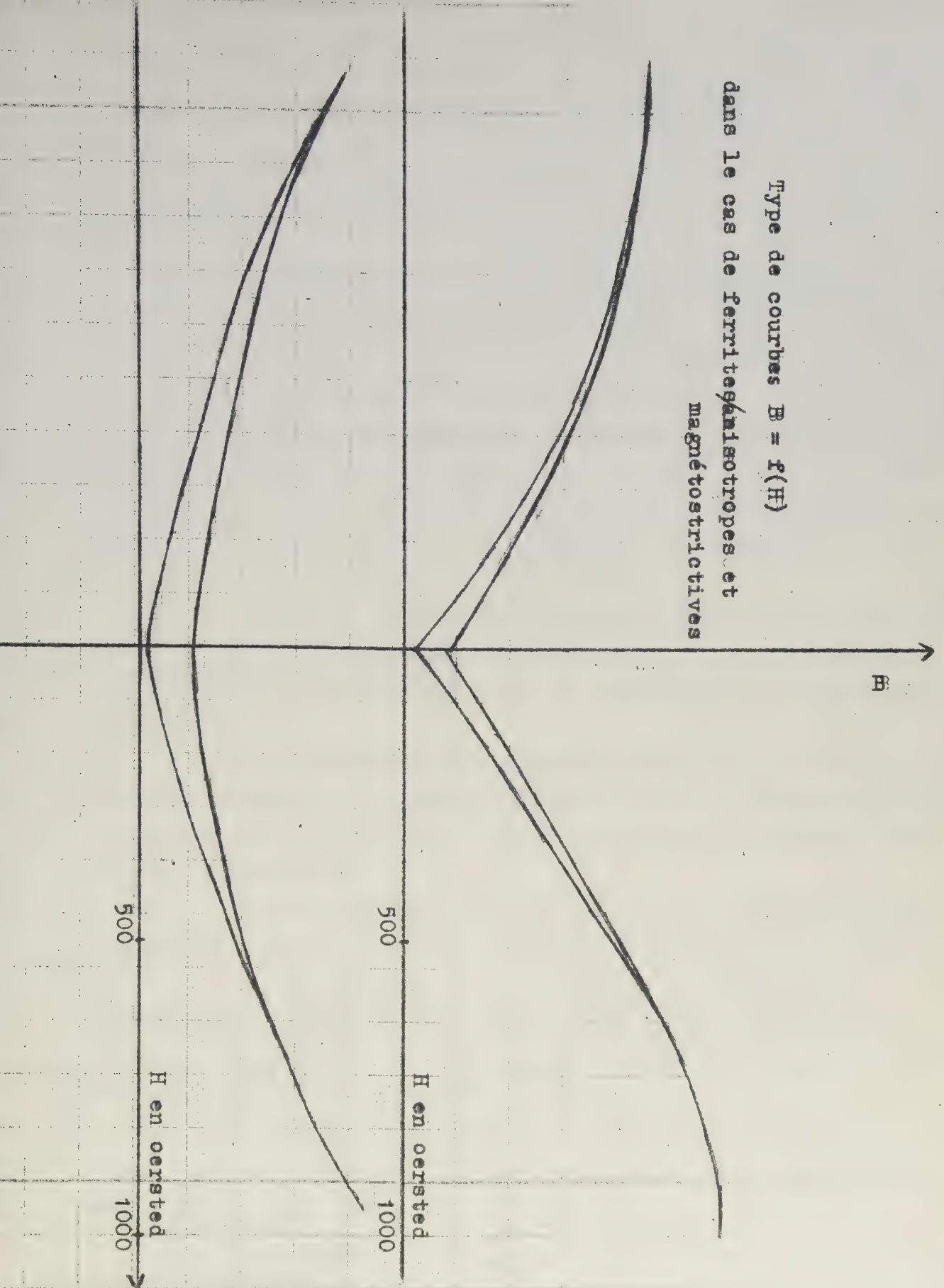
Ce phénomène d'irréversibilité de l'aimantation des échantillons de ferrite que j'ai préparés en couches épaisses semble dû à l'impossibilité, pour les domaines magnétiques, de se déplacer.

Il devient alors impossible de saturer la couche.

Je pense que les causes principales en sont :

1) la texture en grain observée au microscope électronique, texture qui donne aux domaines existant des dimensions trop restreintes.

Type de courbes $B = f(H)$
dans le cas de ferrites anisotropes et
magnétostrictives



2) La non homogénéité microscopique des ferrites ainsi préparés; de plus la possibilité d'inclusion d'ions ne participant pas au ferrite doit perturber l'arrangement des domaines.

3) les tensions internes de la préparation. (On a vu qu'il était très difficile, sans un traitement à très haute température, de former des ferrites qui ne présentent pas de cassures, sources de tension interne). Ces tensions dans ces préparations magnétostrictives créent à l'intérieur de l'échantillon des directions déterminées de l'aimantation.

Tous ces phénomènes concourent donc à créer dans le plan de la couche un champ démagnétisant intense qu'il est très difficile d'annihiler avec le champ de 1000 gauss que je possédais.

Il conviendra alors dans la suite de ce travail, d'étudier plus spécialement la possibilité de préparer en couches épaisses des ferrites microscopiquement homogènes dans tout l'échantillon.

Cette homogénéité du ferrite MeFe_2O_4 dépend essentiellement de l'homogénéité de l'alliage MeFe_2 en couche épaisse.

En effet sans un traitement à plus de 1200°C il n'est pas possible de créer cette homogénéité lorsque le ferrite est déjà formé. La mobilité des ions métalliques dans le ferrite est très réduite.

Toute la difficulté réside donc dans la possibilité de former "l'alliage" de composition MeFe_2 en couche épaisse.

Dans le cas d'un ferrite contenant du zinc, il n'apparaît pas possible d'assurer une diffusion à l'état solide par recuit sous vide.

Ce recuit détruit en effet la couche métallique.

L'homogénéité du ferrite final formé en couche épaisse s'en trouve amoindrie et les propriétés magnétiques deviennent difficiles à interpréter.

R E S U M E

Le présent travail avait pour but la préparation et l'étude de quelques ferrites en couche mince.

J'ai mis en évidence la possibilité de réaliser des ferrites du type MeFe_2O_4 où Me représente un ion métallique bivalent de la 1ère série de transition; j'ai ainsi préparé les composés suivants :

NiFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 , $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, MnFe_2O_4 .

Ces ferrites ont été obtenus par vaporisation sous vide de métaux composants à partir de creusets différents. La composition MeFe_2 a été atteinte en réglant convenablement le taux d'évaporation de chaque source. Les couches minces métalliques ainsi obtenues ont été oxydées en les chauffant à l'air ambiant.

Ces préparations contrôlées par diffraction électronique ont dans tous les cas fourni des résultats cristallographiques conformes à ceux connus à l'état massif pour les mêmes produits.

Au cours de cette étude, j'ai pu montrer l'importance de l'homogénéisation de l'alliage de départ dans la composition MeFe_2 : elle conditionne la formation du ferrite par oxydation; sans cette homogénéité se forment en effet les oxydes des métaux composants au lieu de l'oxyde MeFe_2O_4 .

J'ai étudié quelques propriétés magnétiques d'échantillons de ferrite plus épais en mesurant leur effet FARADAY. Pour cela j'ai réalisé un appareillage permettant d'observer une rotation (de l'ordre de 0,02 degré) du vecteur lumineux polarisé. J'ai ainsi tracé les cycles d'hystérésis de quelques ferrites.

Au cours de cette étude, j'ai mis en évidence le rôle important de l'ordre à courte distance dans la préparation, ordre qui m'apparaît lui aussi lié à la formation de l'alliage de composition MeFe_2 en couche mince et à son homogénéité microscopique sur toute la préparation.

J'ai également pu montrer, par rapport à la diffraction électronique, la grande sensibilité des propriétés magnétiques quant à la perfection du réseau cristallin de ces composés.

B i b l i o g r a p h i e

- (1) H.P. LEMAIRE et W.J. CROFT J. Appl.Phys. Vol. 32 46S
- (2) R.W. JOHNSTON et G.C.PALMER du Wreigt Air Developpement
Tech. Rept. 56 - 274 (1955)
- (3) F.V. SCHOSSBERGER, S.SPRIGGS, F.TICULKA, E.TOMPKINS
Tech. Rept. 59 - 363 (1959)
- (4) E. BANKS, N.H. RIEDERMAN, H.W SCHLEUNNING, L.M. SILBER
Eight Progress Report (1960)
- (5) L. REIMER Phys.Inst. Munster Z. Nat. 11a page 64
(1956)
- (6) M.H. FRANCOMBE, J.E. RUDISILL et R.L. COREN
J. Appl. Phys. Vol. 34 N° 4 part 2)
(1963)
- (7) M.H. FRANCOMBE, A.J. NOREIKA
J. Appl. Phys. Vol.32 97 S (1961)
- (8) M.H. FRAMCOMBE, A.J. NOREIKA - Proceedings of Sympo-
sium ou electric and Magretic properties of
thin Metallic Layers -Louvain Belgique
page 193
- (9) A.L. HOUDE J. Appl. Phys. 32 1234 (1961)
- (10) FOWLER and FRYER - Phys. Rev. 104 552 (1956)
- (11) J.F. DILLON Bull Ann. Phys. Soc. 2 238 (1957)
- (12) HASTINGS et CORLISS Phys. Rev. 104 - 328 (1956)
- (13) HASTINGS et CORLISS Rev. Mod. Phys. 25 114 (1953)
- (14) HARRISSON - OSMOND - TEALE Phys. Rev. 106 865 (1957)
- (15) LANGMUIR Proc.nat. Acad. Sci. Washington 3141 (1917)
- (16) H.P. MURBACH et H. WILMAN Proc. phys. Soc. London
B 66 905 (1953)
- (17) G. GUILLAUD J. Phys.Rad. 12 239 - 284 (1951)

S O M M A I R E

	<u>Pages</u>
<u>INTRODUCTION</u>	
<u>CHAPITRE I</u> : <u>Technique et appareillage de préparation</u>	4
I - Introduction	4
II - Vaporisation	6
III - Obtention de la composition et homogénéisation.	7
IV - Calcul de la masse déposée	8
V - Oxydation	10
VI - Contrôle des couches minces	11
 <u>CHAPITRE II</u> : <u>Cellule de Mesure Magnétique</u>	12
I - Principe de l'effet Faraday	12
II - Appareillage	15
III - Travaux déjà entrepris	20
 <u>CHAPITRE III</u> : <u>Structure cristalline des ferrites</u>	21
 <u>CHAPITRE IV</u> : <u>Résultats cristallographiques</u>	25
I - Ferrite de Nickel.	26
1) Evaporation	26
2) Oxydation	26
3) Etude cristallographique	29
II - Ferrite de Zinc	31
III - Ferrite Mixte de Nickel et de Zinc	35
IV - Ferrite de Manganèse	41
V - Conclusion	44

	<u>Pages</u>
<u>CHAPITRE V</u> - <u>Propriétés magnétiques des ferrites</u>	
<u>préparés par Evaporation</u>	46
I - Ferrite de Nickel	47
II - Autres ferrites préparés . .	49
<u>RESUME</u>	52
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	54

Vu :

Les Membres du Jury,

MM. BOUTILLIER
GOLDSZTAUB
MICHEL
PERNOUX

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer :

Lyon, le 18 Octobre 1966

LE RECTEUR,
Président du Conseil de l'Université
P. LOUIS

